

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 239, Heft 2

3. September 1938

Zur Frage der Einwirkung von Bestrahlung auf feste Katalysatoren bei Gasreaktionen

Von GÜNTHER COHN und J. ARVID HEDVALL

Mit 2 Abbildungen im Text

Es ist mehrmals der Versuch unternommen worden, die Aktivität fester Katalysatoren bei Gasreaktionen durch Bestrahlung zu beeinflussen, mit Erfolg jedoch nur bei Anwendung von Röntgenstrahlen, wobei aber vermutlich die Effekte auf stoffliche Veränderungen der Katalysatoren zurückzuführen sind¹⁾. Die Versuche mit Licht sind unter Benutzung der Strahlung der Quarzquecksilberlampe ausgeführt worden. BALANDIN²⁾ stellte bei etwa 200° einige Dehydrierungsversuche an, SRIKANTAN³⁾ versuchte die Reaktion von Kohlendioxyd mit Wasserstoff an Platin durch Bestrahlung in Gang zu setzen, von TIEDE u. PIWONKA⁴⁾ und von HEDVALL⁵⁾ wurden einige Gasreaktionen bei höheren Temperaturen mit lumineszenzfähigen Zinksulfid- und Aluminiumoxydkatalysatoren untersucht. Eine Einwirkung von Licht, insbesondere von ultravioletter, auf Katalysatoren ist denkbar, und eine Fortführung dieser Untersuchungen erschien daher von Interesse.

Die durch Lichtabsorption in einem Kristall erzeugten reversiblen Anregungszustände⁶⁾ setzen sich allgemein aus verschiedenen Vorgängen zusammen, je nach dem, ob es sich um Absorption im Gitter oder um Absorption von Oberflächenbausteinen oder Störstellen handelt. Während die Gitteranregung nicht ortsfest existieren und daher sofort abklingen oder durch Folgeprozesse wie Umordnung des Gitters, Wanderung und Lokalisierung, z. B. an einer

¹⁾ Vgl. P. GÜNTHER, Erg. techn. Röntgenkunde, IV (1934), 108.

²⁾ A. A. BALANDIN, Z. physik. Chem. Abt. B 9 (1930), 319.

³⁾ B. S. SRIKANTAN, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 5 (1931), 697.

⁴⁾ E. TIEDE, DRP. 550426; R. PIWONKA, Diss. Berlin 1932.

⁵⁾ J. A. HEDVALL, Z. physik. Chem. Abt. B 32 (1936), 383.

⁶⁾ Vgl. hierüber z. B. A. SMEKAL, Handb. d. Phys. 24/2 (Berlin 1933), 838ff., 857 und die prinzipiellen Darlegungen von A. v. HIPPEL, Z. Physik 101 (1936), 680, sowie auch F. MÖGLICH u. M. SCHÖN, Naturw. 26 (1938), 199.

Störstelle, mit merklicher Dauer stabilisiert werden kann, liegt bei der Oberflächen- und Störstellenabsorption eine größere Wahrscheinlichkeit für dauerhaftere energetische Veränderungen vor. Die Lebensdauer der Anregung hängt in der Weise von der Temperatur ab, daß die Gittereinflüsse durch die Gegenwirkung der Temperaturbewegung abgeschwächt werden.

Die Absorption von Strahlung kann daher stets mehr oder weniger merkliche Änderungen der Oberflächenenergie zur Folge haben. Da das Reaktionsvermögen eines Kristalls bei gegebener Temperatur vom jeweiligen energetischen Oberflächenzustand mitbestimmt wird, müssen sich auch die reversiblen, nicht im eigentlichen Sinne stofflichen Veränderungen durch Bestrahlung auf die Aktivität nach außen hin auswirken können. In der Tat sind auch Einwirkungen von sichtbarem oder ultraviolettem Licht auf Prozesse, welche sich in Adsorbaten an festen Grenzflächen abspielen, verschiedentlich beschrieben worden, z. B. die Veränderung der Adsorptionsfähigkeit fester Stoffe bei Lichtabsorption¹⁾. Umgekehrt ist auch beobachtet worden, daß der strukturempfindliche Teil des Absorptionsspektrums von Kristallen durch adsorbierte Ionen beeinflusst werden kann²⁾.

Eine Erklärung für das negative Resultat bei den katalytischen Versuchen könnte man in folgendem sehen. Erstens können die Anregungsmöglichkeiten bei den benutzten Katalysatoren und Versuchstemperaturen durch unmittelbare Rekombination oder durch Degradation der vom Gitter aufgenommenen Energie in thermische Anregung zufolge der erleichterten Elektronenverschieblichkeit bei höherer Temperatur verringert sein. Zweitens kann die Zahl der möglicherweise wirkungsfähigen Anregungen klein gegenüber der Zahl thermisch angeregter Oberflächenstellen sein.

Für die erneute Prüfung erschien es daher angebracht, als Katalysatoren hauptsächlich Substanzen zu benutzen, bei welchen auch bei höheren Temperaturen eine bleibende und sicher von der thermischen verschiedene Erregung möglich ist. Dies ist bei manchen Phosphoren der Fall, wie aus der oft sogar lange anhaltenden Nachleuchtfähigkeit hervorgeht. Die Ursache hierfür dürfte die besondere Ausbildung der gestörten Mikrokristallgebiete sein, die durch Anlagerung der Fremdschubstanz an den Grundkristall unter Bildung

¹⁾ J. A. HEDVALL, l. c.

²⁾ Literaturangaben bei A. SMEKAL, l. c. S. 841.

des Leuchtstoffs des Phosphors entstehen¹⁾. Es ist auch in bezug auf die Adsorption in Wasser gelöster organischer Farbstoffe an Zinksulfidphosphoren von HEDVALL²⁾ gezeigt worden, daß die Erregung des Gitters durch Licht tatsächlich den sorbierenden Oberflächenstellen zugute kommt. Außerdem haben wir auch Versuche mit nur lumineszenzfähigen Substanzen ausgeführt und schließlich auch mit einigen Stoffen, bei welchen auf Grund ihres Verhaltens bei Belichtung (Photoeffekt usw.) ein Einfluß der Bestrahlung möglich erschien. Das Ergebnis war, daß ein Effekt der Bestrahlung bei den von uns untersuchten Systemen in meßbarem Grad nur in einem Falle aufzutreten schien.

Die Versuche wurden nach der Strömungsmethode ausgeführt. Die Versuchstemperaturen waren so niedrig wie möglich, um innerhalb der Versuchszeiten von meist 2—6 Stunden noch meßbare Umsätze zu erhalten. Zur Bestrahlung diente eine Quarzquecksilberlampe, alle Gefäßwände, die vom Licht passiert wurden, waren aus Quarz. Da das erregende Licht schon von wenigen Körnerschichten der (feinpulvrigen) Katalysatoren vollständig absorbiert wird³⁾, wurden die Reaktionsgase über eine dünne Schicht der Katalysatoren geleitet. Die Oberfläche war so bemessen, daß eine möglichst intensive Bestrahlung möglich war. Die Reaktionsgase selbst absorbierten im in Betracht kommenden Gebiet nicht und waren allein bei allen Versuchstemperaturen stabil.

Folgende Präparate wurden angewandt:

CaS/Bi-Phosphor [Darstellung nach ROTHSCILD⁴⁾]. Die bei höheren Temperaturen grüne Phosphoreszenz dieses Phosphors war bis 340° von guter Dauer; von dieser Temperatur an nahm sie mit steigender Temperatur immer schneller ab, war aber noch bei 405° wahrnehmbar.

CaO/Bi-Phosphor [Darstellung nach SCHMIDT⁵⁾]. Dieser Phosphor besitzt bei etwa 350° maximale Leuchtintensität und Nachleuchtdauer. Phosphoreszenz war noch bei 450°, aber nicht mehr bei 500° zu beobachten.

¹⁾ Auch von TIEDE und von HEDVALL wurden Phosphore unter Zugrundelegung ähnlicher Gesichtspunkte untersucht, nur lagen die Versuchstemperaturen weit außerhalb der Stabilitätsgrenzen der Dauererregbarkeit der benutzten Phosphore. Die von TIEDE (l. c.) beschriebene größere Aktivität eines phosphoreszenzfähig präparierten Katalysators als eines nicht phosphoreszenzfähigen ist sicher von der Bestrahlung unabhängig.

²⁾ J. A. HEDVALL, l. c.

³⁾ Vgl. z. B. die Messungen LENARD's an CaS/Bi-Phosphoren, P. LENARD, Lichtsummen (Heidelberg 1912), S. 32, 33.

⁴⁾ Laut freundlicher Privatmitteilung.

⁵⁾ F. SCHMIDT, Ann. Phys. **63** (1920), 264.

CaO/Bi-Phosphor mit Al_2O_3 präpariert. Präparat I: der Katalysator war ein CaO-Phosphor, der mit eingemischtem Al_2O_3 dargestellt worden war. Es war denkbar, daß bei der Darstellungstemperatur von 950—1000° durch die beginnende Reaktion von CaO mit dem in Form von Ammoniumalaun zugegebenen Al_2O_3 ein aktiver Kontakt zustande kommen konnte. Präparat II: sollte einen nach einem Verfahren der I. G. Farbenindustrie¹⁾ hergestellten aluminatartigen Phosphor darstellen²⁾. Zufolge der sulfathaltigen Schmelzmittel enthielt das Produkt aber ein Gemisch aus CaS- und CaO-Phosphoren, welches nach Behandeln mit verdünnter Salzsäure nicht mehr leuchtfähig war. Es ist daher sehr fraglich, ob überhaupt ein erregbares Calciumaluminat vorgelegen hat.

BN/C-Phosphor [Darstellung nach TIEDE und H. TOMASCHEK³⁾]. Der obere Momentanzustand dieses Phosphors soll nach TIEDE und TOMASCHEK bei 290° erreicht werden. Der Phosphor zeichnet sich durch Flammenerregbarkeit und durch große chemische Stabilität aus.

ZnS/Cu-Phosphor [Auergesellschaft⁴⁾]. Der obere Momentanzustand dieses Phosphors beginnt für die temperaturbeständigste Dauerbande bei 210°⁵⁾, die Lumineszenzfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur stark ab und ist bei 450° praktisch verschwunden⁶⁾.

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4/\text{Mn}$ -Phosphor [Auergesellschaft]. Bei höheren Temperaturen konnte bei diesem Präparat nur Lumineszenz beobachtet werden.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ -Phosphor [Darstellung in Anlehnung an die Vorschrift von TIEDE und PIWONKA⁷⁾, aber ohne so weitgehende Reinigung des Ausgangsmaterials wie dort angegeben]. Die Phosphoreszenz war schwach, die wohl auch auf anderen Verunreinigungen beruhende Lumineszenz war bei 350° noch gut erkennbar.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Fluorophor [Auergesellschaft]. Das Präparat war noch bei sehr hohen Temperaturen stark leuchtfähig.

ZnS-CdS/Ag-Fluorophor [Auergesellschaft]. Der Fluorophor enthielt 80% CdS. Oberhalb 140° war kein Leuchten zu beobachten.

UO_3 ⁸⁾ [Kahlbaum]; CuO aus pulverisiertem und in O_2 geglühtem CuO. Draht [Merck p. a.]; ZnO aus ZnCO_3 [Schuchardt puriss.]; Ag, Späne aus Ag-Blech [Merck, p. a.].

¹⁾ DRP. 590256.

²⁾ Herrn Dr. S. ROTHSCILD sind wir für die Darstellung dieses Phosphors zu Dank verpflichtet.

³⁾ E. TIEDE u. H. TOMASCHEK, Z. anorg. allg. Chem. **147** (1925), 117. Vorschrift Nr. 86.

⁴⁾ Herrn Dr. N. RIEHL in Firma Auergesellschaft (Berlin) haben wir für die freundliche Beschaffung von Präparaten und einer Quarzlampe bestens zu danken.

⁵⁾ R. TOMASCHEK, Ann. Phys. **65** (1924), 203.

⁶⁾ N. RIEHL, Ann. Phys. **17** (1933), 587.

⁷⁾ E. TIEDE u. R. PIWONKA, Ber. **64** (1931), 2252.

⁸⁾ Mit thermischer Zersetzung von UO_3 war, wenn nicht anders vermerkt, nicht zu rechnen [vgl. W. BILTZ u. H. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927), 266].

Untersuchte Reaktionen Zerfall von Äthylalkohol

Das Reaktionsgefäß bestand aus einem geräumigem Quarzrohr mit ebenem Fenster *F*. Senkrecht unter dem Fenster befand sich der Katalysator *K* auf einem runden Teller *T* (Durchmesser 35 mm), der im Zentrum vom Gasableitungsrohr *R* getragen wurde. Durch einen auf den Teller gesetzten Quarzdeckel *D* wurde guter Kontakt zwischen Substrat und Katalysator bewirkt. Die Strahlung der benutzten Kromayerlampe *L* (209 Watt) wurde durch ein Reflexionsprisma *P* auf den Katalysator gerichtet. Über den Katalysator wurde Alkoholdampf geleitet mittels Stickstoff (Lampenstickstoff 99,99% N_2), welcher im Sättigungsgefäß *S* bei 50° mit Alkohol beladen wurde (1,85 g Alkohol/Stunde). Die Temperatur wurde mit einem in das innere Rohr *E* eingeführten Kupfer/Konstantan-Thermoelement gemessen. Der Alkohol war wasserfrei, enthielt aber Aldehydnachweisbarer Menge, die jedoch für störende photochemische Reaktionen zu gering war. Der Umsatz wurde durch Verbrennen der nicht mit fester Kohlensäure ausfrierbaren Produkte über glühendem CuO ermittelt. Da es sich um relative Messungen handelte, wurde nur mit Äthylen- und Aldehydbildung gerechnet. Die Erfassbarkeit des Zerfalls lag im

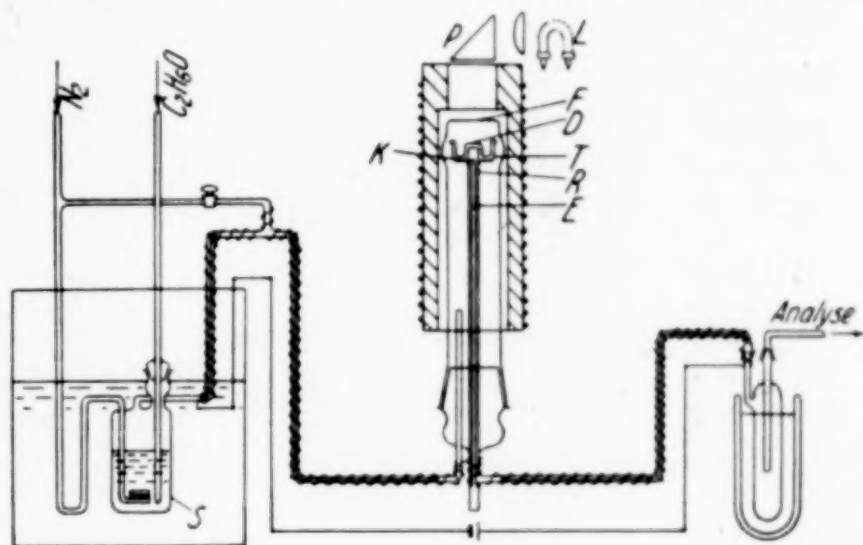


Abb. 1. Versuchsanordnung für die Untersuchung des katalytischen Zerfalls von C_2H_5OH

Falle der Aldehydbildung bei 0,4%, im Falle der Äthylenbildung hätten etwa 0,1–0,2% Zerfall oder Änderung des Zerfalls durch die Bestrahlung erkannt werden können.

Eine Übersicht über die Versuche ist in Tabelle 1 enthalten. Bei nicht reproduzierbarer Aktivität wurden die Ergebnisse der ersten Versuche angegeben. Das Ergebnis kann folgendermaßen zusammengefaßt werden. Katalytisch unwirksam sind Erdalkalioxyd- und -sulfidphosphore und Borstickstoff-Phosphor. In diesem Fall blieben die Phosphore durch die Behandlung mit Alkohol unverändert, auch hinsichtlich ihrer Leuchtfähigkeit. Von sehr geringer Wirksamkeit waren Al_2O_3 -Luminophore, was wohl auf die hohe Darstellungstemperatur (1300°) zurückzuführen ist. Hier fand schon eine Beeinflussung der Katalysatoren zufolge Harzabscheidung statt, verbunden mit einer Abnahme der Wirksamkeit. Mehr oder weniger lebhaft katalysierten ZnS -, $ZnS-CdS$ -, Zn_2SiO_4 -Luminophore, ZnO und UO_3 . Der Zerfall war nicht einheitlich, an erster Stelle in Aldehyd. Äthylen wurde auch gebildet, außerdem können andere

Tabelle 1

Zerfall von Äthylalkohol. Versuchszeit 2 Stunden, Alkoholdurchsatz 3,70 g. Gleiche Ergebnisse ohne und mit Bestrahlung, soweit wegen der Aktivitätsänderungen vergleichbar (vgl. S. 117)

| Katalysator | Versuchstemp. °C | Zerfall | | | | Bemerkungen |
|--|------------------|------------------|--------------|-----------------|--------------|--|
| | | ohne Bestrahlung | | mit Bestrahlung | | |
| | | Aldehyd % | Äthylen % | Aldehyd % | Äthylen % | |
| CaO/Bi-Phosphor (0,88 g) | 350 | — | — | — | — | Katalysator unverändert |
| CaO/Bi-Phosphor Al ₂ O ₃ -haltig: I | 356 | — | — | — | — | Katalysator unverändert, durch Präparation auch Al ₂ O ₃ inaktiv |
| CaS/Bi-Phosphor (0,76 g) | 265 | — | — | — | — | Katalysator unverändert |
| | 320 | | | — | — | |
| | 360 | | | — | (0,2) | |
| BN/C-Phosphor | 364 | — | — | — | — | Katalysator unverändert |
| Al ₂ O ₃ /Pt-Phosphor (1,39 g) | 335 | — | — | — | — | Katalysator leicht grau gefärbt, Leuchtfähigkeit anscheinend unverändert |
| | 392 | — | 0,4 | — | 0,4 | |
| Al ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ -Fluorophor (0,54 g) | 410 | 0,5 | 0,8 | 0,3 | 0,3 | Aktivität sinkt, Katalysator stark grau gefärbt |
| ZnS-CdS/Ag-Fluorophor (1,55 g) | 351 | 8,1 | — | 6,2 | — | Aktivität sinkt, Harzbildung, Verfärbung und Schwächung der Leuchtfähigkeit |
| Zn ₂ SiO ₄ /Mn-Phosphor (0,64 g) | 350 | 4,35 | — | 2,9 | — | Aktivität sinkt, sonst wie beim ZnS-CdS/Ag |
| ZnO (0,54 g) | 330 | 6,9 | 2,4 | 6,8 | 2,5 | Gut reproduzierbar, aber Harzbildung u. Graufärbung |
| UO ₃ (2,16 g) | 355 | a) 5,0 | 7,7 | 9,25 3,5 | 8,45 2,9 | a) Anfangsaktivität, b) Aktivität während Reduktion, c) reproduzierbare Endaktivität (U ₃ O ₈ ?) |
| | | b) 4,0 | 3,0 | | | |
| | | c) 4,0 | 3,0 | | | |

Produkte entstanden sein. Harzabscheidung im Reaktionsgefäß und auf dem Katalysator trat immer ein und zwar ohne merkliche Beeinflussung durch die Bestrahlung. Dadurch oder auch durch Reduktion nahm die Wirksamkeit un stetig ab, und ein etwaiger Bestrahlungseinfluß konnte daher nicht beobachtet werden. Die Leuchtfähigkeit der Katalysatoren wurde stets herabgesetzt. Trotz der

Veränderung des Katalysators ergaben sich konstante Ausbeuten beim ZnO und zum Schluß (Versuch c) auch beim UO_3 . Wirklich vergleichbare Versuche im Licht und im Dunkeln konnten also bei dieser Reaktion mit keinem Katalysator durchgeführt werden. Durch Veränderungen von Katalysatoren zufolge Substrateinwirkungen werden bekanntlich häufig reproduzierbare und damit auswertbare Ergebnisse bei katalytischen Arbeiten unmöglich gemacht.

Zerfall von Stickoxydul

Die Versuchsausführung entsprach dem Verfahren der Gasanalyse (Abb. 2). Aus einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette *B* wurde das Gas bei prak-

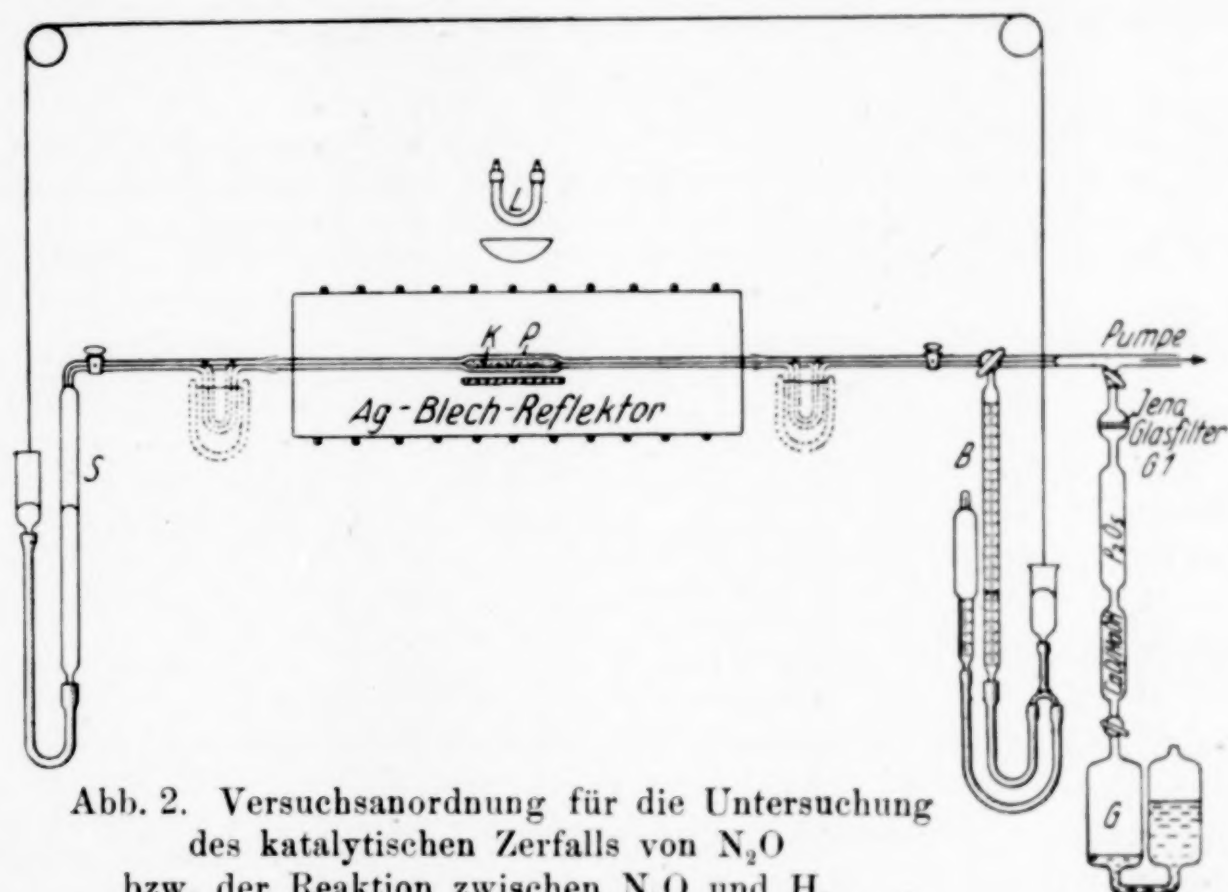


Abb. 2. Versuchsanordnung für die Untersuchung des katalytischen Zerfalls von N_2O bzw. der Reaktion zwischen N_2O und H_2

tisch konstantem, der jeweiligen Atmosphäre gleichem Druck mehrmals über den Katalysator geleitet und die Volumenänderung bestimmt. Die Druckkonstanz wurde durch eine gemeinsame Bewegungsvorrichtung für die Niveaugefäße von Gasbürette und Sammelrohr *S* erzielt. N_2O wurde einer Bombe entnommen, gewaschen und über gesättigter Kochsalzlösung (*G*) aufbewahrt. Das Reaktionsgefäß bestand aus zwei miteinander verschmolzenen planparallelen Quarzplatten *P* ($15 \times 60 \text{ mm}$), zwischen die der Katalysator *K* eingeschmolzen wurde. Zuleitungen und Hähne zwischen Bürette und Gassammelrohr waren kapillar, so daß der „schädliche Raum“ bei leerem Reaktionsgefäß etwa 4 cm^3 betrug. Mittels einer Quarzlinse konnte der mittlere Teil eines Hanauer-Quarzbrenners SU 300 (etwa 430 Watt) *L* auf dem Katalysator abgebildet werden. Die Versuchstemperaturen waren auf $\pm 1,5^\circ$ konstant, die Temperaturschwankungen erfolgten sehr gleichmäßig. Vor Versuchsbeginn wurde der Katalysator bei über den Versuchstemperaturen liegenden Temperaturen mit einer Quecksilberdiffusionspumpe abgepumpt. Die Bürette konnte auf $0,1 \text{ cm}^3$ abgelesen werden,

die Meßbarkeitsgrenze war daher $0,2 \text{ cm}^3$, bei etwa 75 cm^3 angewandtem N_2O einem Umsatz von $0,6 \%$ entsprechend.

Vorversuche mit Nickel als Katalysator sowie die eigentlichen Versuche ergaben, daß der Umsatz innerhalb weiter Grenzen von der Gasgeschwindigkeit (meist gegen $2 \text{ cm}^3/\text{Minute}$) und von der gerade eingefüllten Gasmenge unabhängig und der Versuchsdauer direkt proportional war (geringer Zerfallsgrad). Daher wurden stets die direkt pro Stunde gemessenen Volumenänderungen miteinander verglichen.

Wie aus den in Tabelle 2 zusammengestellten Ausbeutebeispielen hervorgeht, waren verhältnismäßig hohe Versuchstemperaturen erforderlich, bis ins Gebiet des homogenen Zerfalls hinein¹⁾. Für den vorliegenden Zweck war die Reaktion daher wenig geeignet trotz des Vorzugs, die Katalysatoren nicht anzugreifen.

Tabelle 2

Zerfall von Stickoxydul. Versuchszeit mindestens 90 Minuten. Gleiche Ergebnisse ohne und mit Bestrahlung. Gut reproduzierbar, wenn nicht anders vermerkt. Keine Veränderungen der Katalysatoren

| Katalysator | Versuchstemperaturen °C | Volumzunahme $\text{cm}^3/\text{Stunde}$ | | Bemerkungen |
|---|-------------------------|--|-----------------|---|
| | | ohne Bestrahlung | mit Bestrahlung | |
| $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Fluorophor (1,2 g) | 400 | — | — | — |
| ZnS/Cu -Phosphor (1,95 g) | 400 | — | — | — |
| | 505 | — | — | — |
| CaS/Bi -Phosphor (1,5 g) | 405 | — | — | — |
| | 505 | — | — | — |
| CaO/Bi -Phosphor (0,6 g) | 441 | — | — | — |
| | 500 | 0,23 | 0,22 | — |
| CaO/Bi -Phosphor, Al_2O_3 -haltig: II (0,9 g) | 452 | 0,87 | — | Aktivität sinkt zufolge Sinterung |
| | — | 0,23 | — | |
| BN/C -Phosphor (0,4 g) | 450 | — | — | — |
| | 500 | 0,27 | 0,25 | — |
| CuO (2 g) | 320 | — | — | — |
| | 429 | 0,31 | 0,31 | — |
| | 460 | 0,79 | 0,79 | — |
| UO_3 (2,4 g) | 402 | 0,20 | 0,16 | Reproduzierbarer Zerfall, Katalysator etwas gedunkelt, ab 430° Sauerstoffabgabe nicht ausgeschlossen |
| | 425 | 0,52 | 0,54 | |
| | 451 | 1,06 | 1,23 | |
| Ag (2 g) | 300 | — | — | — |

Reaktion von Stickoxydul mit Wasserstoff

Die Messungen wurden in gleicher Weise wie beim Stickoxydulzerfall durchgeführt. Zur Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers wurden

¹⁾ Nach M. S. SHAH, J. chem. Soc. London **131** (1929), 2676 sollten im Quarzgefäß bei 500° und Atmosphärendruck nach 1 Stunde $1,7 \%$ zerfallen.

die Zuleitungskapillaren unmittelbar nach dem Austritt aus dem Ofen mit fester Kohlensäure gekühlt (Abb. 2 gestrichelt).

Beispiele für die Ergebnisse mit den verschiedenen Katalysatoren sind in Tabelle 3 gegeben. Diese leicht und auch bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen katalysierbare Reaktion konnte

Tabelle 3

Reaktion von Stickoxydul mit Wasserstoff (1:1). Versuchszeit meist 200—300 Minuten. Gleiche Ergebnisse ohne und mit Bestrahlung. Gut reproduzierbar. Keine Veränderungen der Katalysatoren

| Katalysator | Versuchstemperaturen °C | Volumabnahme cm ³ /Stunde | | Bemerkungen |
|---|-------------------------|--------------------------------------|-----------------|---|
| | | ohne Bestrahlung | mit Bestrahlung | |
| CaO/Bi-Phosphor (0,4 g) | 318 | 0,17 | 0,14 | Vor jedem Versuch zur Wasserentfernung 2 Stdn. bei 520—530° abgepumpt*) |
| Zn ₂ SiO ₄ /Mn-Phosphor (0,58 g) | 310 | 0,25 | 0,24 | — |
| ZnS/Cu-Phosphor (1,37 g) | 300 | 0,21 | 0,25 | — |
| | 251 | 0,11 | 0,09 | |
| Al ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ -Fluorophor (1,01 g) | 247 | 0,30 | 0,31 | |
| BN/C-Phosphor (0,45 g) | vgl. Tabelle 4 | | | — |
| Ag (2 g) | 221 | 0,52 | 0,48 | Katalysator vorher für N ₂ O-Zerfall benutzt |
| | 209 | 0,28 | 0,34 | |

*) Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, III. Ergänzungsband S. 2578/79.

durch Bestrahlung nicht in einem die Fehlergrenzen überschreitenden Maß beeinflusst werden. Nur beim Borstickstoff, der sich überhaupt als recht guter Katalysator erwies, traten Unregelmäßigkeiten auf, die auf einen Einfluß der Bestrahlung in Richtung größerer Wirksamkeit hindeuten¹⁾. Daher sei dieser Versuch — auch zur Erläuterung allgemeinerer Folgerungen — näher beschrieben. Die Einzelheiten sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Die Aktivität war nicht konstant, die Ergebnisse können aber noch für die nachfolgende Überlegung herangezogen werden. Die Aktivität und der Belichtungseffekt, welche sich bei den Versuchen bei 227° ergeben hatten, wurden nach Versuchen bei 300° nicht wieder erreicht (Versuch Nr. 16 und 17), was wohl auf oberflächliche Hydrolyse des Bornitrids durch

¹⁾ Vielleicht hätten sich bei längeren Versuchszeiten (Herabsetzen der Fehlergrenze) auch bei anderen Katalysatoren derartige Unregelmäßigkeiten gezeigt.

Tabelle 4
 Reaktion von Stickoxydul mit Wasserstoff an Bornitrid-Phosphor (0,45 g)

| Versuch Nr. | Ein- gelassene Gasmenge cm ³ | Mittlere Gasge- schwin- digkeit cm ³ /Min. | Tem- peratur ° C | Versuchs- dauer Min. | Volum- abnahme cm ³ | | Volum- abnahme pro Stunde cm ³ /h | | Durch- schnitt- licher Fehler ± cm ³ /h | Maxi- maler Fehler ± cm ³ /h | Bestrah- lungs- effekt cm ³ /h | Bemerkungen |
|----------------|--|---|------------------------|----------------------------|--------------------------------------|--------------------|--|--------------------|--|--|--|-------------|
| | | | | | ohne Bestrahlung | mit Bestrahlung | ohne Bestrahlung | mit Bestrahlung | | | | |
| 1 | 75,05 | 1,68 | 225,5 | 289 | 1,15 | 1,40 | 0,24 | 0,31 | 0,02 | 0,04 | Katalysator mit dem Reaktions- gemisch bei 275° vorbehandelt (200 Minuten) | |
| 2 | 74,75 | 1,78 | 226,5 | 271 | | | | | 0,02 | 0,04 | | |
| 3 | 75,20 | 1,68 | 227 | 385 | 1,80 | 2,05 | 0,28 | 0,33 | 0,015 | 0,03 | | |
| 4 | 74,95 | 1,75 | 226,5 | 370 | | | | | 0,015 | 0,03 | | |
| 5 | 73,95 | 1,73 | 227 | 485 | 2,85 | 3,10 | 0,35 | 0,38 | 0,01 | 0,025 | | |
| 6 | 73,80 | 1,63 | 227 | 491 | | | | | 0,01 | 0,025 | | |
| 7 | 75,35 | 1,67 | 227 | 372 | 2,25 | | 0,36 | | 0,015 | 0,03 | | |
| 8 | 75,20 | 1,64 | 228 | 297 | 1,80 | | 0,36 | | 0,02 | 0,04 | | |
| 9 | 74,20 | 1,89 | 227 | 341 | 2,40 | 2,40 | | 0,42 | 0,02 | 0,035 | | |
| | | | | | Mittel: 0,32 | | 0,36 | | Mittel: + 0,04—0,05 | | | |
| 10 | 74,25 | 1,35 | 60 | 122 | -0,05 | 0,00 | — | — | Kontrollversuche auf Trockenheit des Gasgemisches | | | |
| 11 | 75,00 | 1,58 | 65 | 207 | | | | | | | | |
| 12 | 74,90 | 1,52 | 243 | 318 | 3,05 | 3,30 | 0,57 ₅ | 0,61 ₅ | 0,02 | 0,04 | Katalysator durch Behandlung bei 300° geschädigt. Grau verfärbt, phosphoreszenzfähig | |
| 13 | 73,70 | 1,48 | 243 | 322 | | | | | 0,02 | 0,04 | | |
| 14 | 72,20 | 1,28 | 301,5 | 121,5 | 4,55 | 4,30 | 2,25 | 2,26 | 0,05 | 0,10 | | |
| 15 | 73,95 | 1,38 | 301,5 | 114 | | | | | 0,05 | 0,10 | | |
| 16 | 72,45 | 1,51 | 227 | 551 | 2,55 | 2,70 | 0,28 | 0,29 | 0,01 | 0,02 | | |
| 17 | 74,70 | 1,45 | 227 | 553 | | | | | 0,01 | 0,02 | + (0,01) | |

len bei der Reaktion gebildeten Wasserdampf zurückzuführen ist¹⁾. Zuvor wurden bei 227° bei aufeinander folgenden Versuchen durchweg bei Bestrahlung um etwa 10–15% höhere Ausbeuten gemessen. Auch bei 243° wurde der Umsatz noch durch Bestrahlung gesteigert, während bei 300° kein Unterschied mehr gefunden wurde. Allerdings war bei 300° die Reaktionsgeschwindigkeit schon für genauere Messungen zu groß. Das Verschwinden des „Effekts“ bei 300° ist aber zu erwarten, da wohl Hydrolyse eingetreten und der Phosphor nicht mehr im Dauerzustand war. Obwohl der „Bestrahlungseffekt“ bei aufeinander folgenden Versuchen der ersten Serie bei 227° (eingeklammerte Werte) noch außerhalb des in Tabelle 4 mit aufgeführten maximalen Fehlers lag, kann er wegen des Ganges der Aktivität nicht als nachgewiesen angesehen werden. Bei einer zweiten Katalysatorfüllung verlief die Reaktion weniger reproduzierbar; die bei Bestrahlung gefundenen höheren Ausbeuten wurden bei den folgenden Versuchen ohne Bestrahlung auch erreicht, was aber auf anderen unkontrollierbaren Einflüssen beruhen kann. Die Versuchsdaten zeigen auch, welche genaue Messungen und gute Reproduzierbarkeit für eine endgültige Bestätigung des Effekts erforderlich wären. Sicher ist jedenfalls, daß die Strahlungsausbeute nur gering ist. Eine nähere Abschätzung ist allerdings wegen Unkenntnis des Absorptionsspektrums von Bornitrid und wegen der Schwierigkeit, den bei der benutzten optischen Anordnung auf den Katalysator fallenden Strahlungsanteil näher anzugeben, kaum möglich. Wäre die Quantenausbeute = 1, so ließe sich überschlagsmäßig unter sehr ungünstigen Voraussetzungen mindestens eine Volumabnahme von 0,6 cm³ pro Stunde erwarten²⁾. Der in Frage kommende Effekt (etwa 0,05 cm³) beträgt nicht 10% dieses Wertes; wahrscheinlich war die absorbierte Energie größer als die der Schätzung zugrunde gelegte, so daß die Strahlungsausnutzung noch geringer wäre³⁾. Obwohl die bei der Schätzung berücksichtigten Quanten (85–110 Kal) ohnehin sehr viel größer sind als die Aktivierungswärme der Reaktion (Bruttoaktivierungswärme etwa 15 Kal), könnte nur ein kleiner Anteil von ihnen zur Aktivierung des Substrats beitragen. Wenn man

¹⁾ GMELIN, Hdbch. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Bor (1926), S. 109/110.

²⁾ Die Abschätzung wurde in ähnlicher Weise wie z. B. von A. A. BALANDIN (l. c.) vorgenommen.

³⁾ Vor kurzem sind von C. F. GOODEVE u. J. A. KITCHENER [Trans. Faraday Soc. 34 (1938), 570] zum erstenmal Quantenausbeuten bei einer photoaktivierten Bleichung eines adsorbierten Farbstoffs gemessen worden. Die Größenordnung betrug 10⁻³, mit welchem Wert unser Befund vereinbar ist.

die etwaige Steigerung der Katalysatorwirkung durch Erhöhung des Adsorptionspotentials bei Bestrahlung der Vergrößerung der Zahl aktiver Zustände durch Temperaturerhöhung gegenüberstellt, so folgt aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktion, daß die Bestrahlung bei 227° etwa dasselbe leisten würde wie eine Temperaturzunahme um etwa 4—5°¹⁾.

Da nach den früheren und den hier mitgeteilten Beobachtungen, die mit verschiedenartigen Katalysatoren und Substraten gewonnen wurden, die Quantenausbeute der Photoaktivierung stets um Größenordnungen kleiner als 1 sein wird, kann man den Schluß ziehen, daß mit einem Bestrahlungseffekt bei katalytischen Gasreaktionen praktisch nicht zu rechnen sein wird. Die einleitend gegebene Erklärung für das Ausbleiben meßbarer Effekte (S. 114) scheint allgemein zuzutreffen. Wegen des exponentiellen Anstiegs der thermischen Aktivierung wird bei höheren Temperaturen und den üblichen Temperaturkoeffizienten der Reaktionen der mögliche Bestrahlungsanteil relativ sehr klein sein und schon innerhalb der durch die Temperaturinkonstanz bei der üblichen Ausführung katalytischer Versuche bedingten Aktivitätsschwankungen liegen, wenn für die Bestrahlung nicht außergewöhnlich intensive Lichtquellen zur Verfügung stehen. Beim Bornitrid, welches die Reaktion zwischen N₂O und H₂ bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und mit kleiner (Brutto)-Aktivierungswärme katalysierte, könnten die Bedingungen für den Nachweis eines Effektes vorliegen, der aber wegen des Angriffs des Katalysators durch das Substrat nicht mit Sicherheit erkannt werden konnte; beim Silber, das ebenfalls bei niedriger Temperatur und mit kleiner (Brutto)-Aktivierungswärme²⁾ katalysiert, scheint die Hauptvoraussetzung, die Anregungsfähigkeit durch Licht, nicht vorhanden zu sein. Photoaktivierungen fester Stoffe werden daher praktisch auf Temperaturgebiete beschränkt bleiben, in welchen die thermische Anregung von geringerer Bedeutung ist, und in welchen auch, wie S. 114 angedeutet, größere Anregungsmöglichkeiten bestehen können.

Zusammenfassung

Die Frage der Einwirkungsmöglichkeit von Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht auf die Aktivität fester Kataly-

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, daß die direkte Erwärmung des Katalysators bei Bestrahlung durch Regelung des Heizstromes ausgeglichen wurde.

²⁾ 13 Kal nach A. F. BENTON u. C. M. THACKER, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934), 1300.

satoren von Gasreaktionen bei höheren Temperaturen wird mit phosphoreszierenden und auch anderen, durch Licht erregbaren Substanzen als Katalysatoren untersucht. Nur bei einem der geprüften Systeme erschien eine geringfügige Beeinflussung der Aktivität durch Bestrahlung möglich. Auf Grund der Befunde wird der Schluß gezogen, daß auch bei Vorliegen der Möglichkeit einer spezifischen Bestrahlungswirkung der Bestrahlungseffekt wegen der geringen Strahlungsausnutzung nur klein gegenüber der thermischen Aktivierung ist.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung von Mitteln aus dem NOBEL-Fond der Kgl. Akademie der Wissenschaften und aus CHALMERS' Forschungsfond ausgeführt. Auch Herrn Dr. RIEHL von der Auer-gesellschaft (Berlin) sind wir für sein Entgegenkommen zu Dank verpflichtet.

Göteborg, *Chemisches Laboratorium III, Technische Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1938.

Über Diselenide und Ditelluride von Eisen, Kobalt und Nickel

VON STAFFAN TENGNÉR

Mit 2 Abbildungen im Text

Die Untersuchung, über die im folgenden berichtet werden soll, wurde mit der Absicht begonnen, das Co-Te-System röntgenographisch zu erforschen. Es schien von Interesse zu sein festzustellen, inwieweit das Co-Te-System mit den im hiesigen Institut gleichzeitig untersuchten Co-S- und Co-Se-Systemen übereinstimmt. Diese ursprüngliche Aufgabe konnte leicht und somit schnell gelöst werden; Co-Te erwies sich als viel einfacher wie die beiden anderen Systeme. Nur eine einzige Co-Te-Phase wurde gefunden; diese war übrigens schon vorher von I. OFTEDAL röntgenographisch untersucht worden¹⁾.

Diese Phase wurde von OFTEDAL mit CoTe bezeichnet, und sie hat, wenn sie 50 Atom-% Te enthält, NiAs-Struktur. Sie reiht sich aber den Phasen vom Typ FeS und FeSe an, die nach G. HÄGG wegen ihres wechselnden Mangels an Metallatomen im Gitter eine schwankende Zusammensetzung haben²⁾, und ihr Homogenitätsgebiet ist so breit, daß es von etwa 50 sogar bis 66,7 Atom-% Te reicht. Die Phase könnte also ebenso gut als CoTe₂ bezeichnet werden. Durch Wegfall von Co-Atomen aus dem CoTe-Gitter in steigendem Umfang bildet sich eine Reihe fester Lösungen vom Subtraktionstyp, deren Endglied der Zusammensetzung CoTe₂ entspricht. Dieses Ditellurid hat eine Atomanordnung von der Art, die früher CdJ₂ zugeschrieben wurde und die, wie dies im Strukturbericht von P. P. EWALD und C. HERMANN geschieht, im folgenden als C 6-Typ bezeichnet werden soll.

Dieser Übergang von CoTe in CoTe₂ schien so viel Interessantes darzubieten, daß die Untersuchung zunächst auf seine nähere Erforschung konzentriert wurde. Durch Röntgenanalyse der Ditelluride von Fe und Ni sowie der Diselenide von Fe, Co und Ni wurde auch geprüft, ob dieselbe Erscheinung bei diesen Phasen auftritt.

¹⁾ I. OFTEDAL, Z. physik. Chem. **22** (1927), 135.

²⁾ G. HÄGG u. I. SUCKSDORFF, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 444; G. HÄGG u. A.-L. KINDSTRÖM, Z. physik. Chem. Abt. B **22** (1933), 453.

Die zur Untersuchung benutzten Präparate wurden durch Schmelzen von pulverförmigen Mischungen der Komponenten in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhren hergestellt. Von jeder Legierung wurden mehrere pulverförmige Präparate hergestellt, die verschiedener Wärmebehandlung unterzogen wurden. Um Oxydation zu verhindern, waren sie auch dabei in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhren eingeschlossen. Einige derselben wurden von 800° abgeschreckt, wobei die Röhren beim Eintauchen in Wasser gleichzeitig zerdrückt wurden.

Aus den Pulverphotogrammen, die mit Cr-Strahlung aufgenommen wurden, ergab sich in groben Zügen folgendes: CoTe_2 vom C 6-Typ ist nur bei höherer Temperatur stabil; wurde diese Substanz etwa 2 Monate bei 250° gehalten, so wandelte sie sich in eine Kristallart vom Markasit-Typ um. NiTe , das, wie schon OFTEDAL gefunden hat¹⁾, eine Struktur vom NiAs-Typ besitzt, geht wie es scheint, kontinuierlich in NiTe_2 vom C 6-Typ über. NiTe_2 wurde auch während mehrer Monate bei 250° gehalten, irgendeine Umwandlung konnte aber nicht bemerkt werden. FeTe_2 trat auch, wenn die Legierung bei 800° abgeschreckt wurde, nur in der Form einer Kristallart vom Markasit-Typ auf.

Nach Angaben sowohl vom W. F. DE JONG und H. W. V. WILLEMS²⁾ wie auch von G. HÄGG und A.-L. KINDSTRÖM³⁾, soll sich FeSe_2 nicht durch Zusammenschmelzen von Fe und Se herstellen lassen. Werden aber die Komponenten in fein gepulvertem Zustande in den der Formel FeSe_2 entsprechenden Proportionen innig vermischt und 4 Monate lang bei 250° gehalten, so bildet sich aus ihnen ein homogenes FeSe_2 -Präparat. Seine Struktur erwies sich als vom Markasit-Typ. Demzufolge unterscheidet es sich von CoSe_2 und NiSe_2 , die nach dem Befund von DE JONG und WILLEMS⁴⁾ vom Pyrit-Typ sind.

Die Phasen CoTe-CoTe_2 und NiTe-NiTe_2

In Abb. 1 werden die Pulverphotogramme des mittleren Abbeugungsgebietes von einer Reihe innerhalb des Intervalls 50 bis 66,7 Atom-% Fe fallender Co-Te-Legierungen wiedergegeben. Sämtliche Bilder sind, wie ersichtlich, von demselben Typ; die Inter-

¹⁾ I. OFTEDAL, l. c.

²⁾ W. F. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS, Z. anorg. allg. Chem. 170 (1928), 241.

³⁾ G. HÄGG u. A.-L. KINDSTRÖM, l. c.

⁴⁾ W. F. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS, l. c.

ferenzen verschieben sich nur kontinuierlich mit steigendem Tellurgehalt. Die Gitterdimensionen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Höhe der Elementarzelle c wächst ein wenig mit steigendem Tellurgehalt, während die Basiskante a sich gleichzeitig stark vermindert. Das Volum der Zelle V nimmt in der Richtung von CoTe gegen CoTe_2 stark ab.

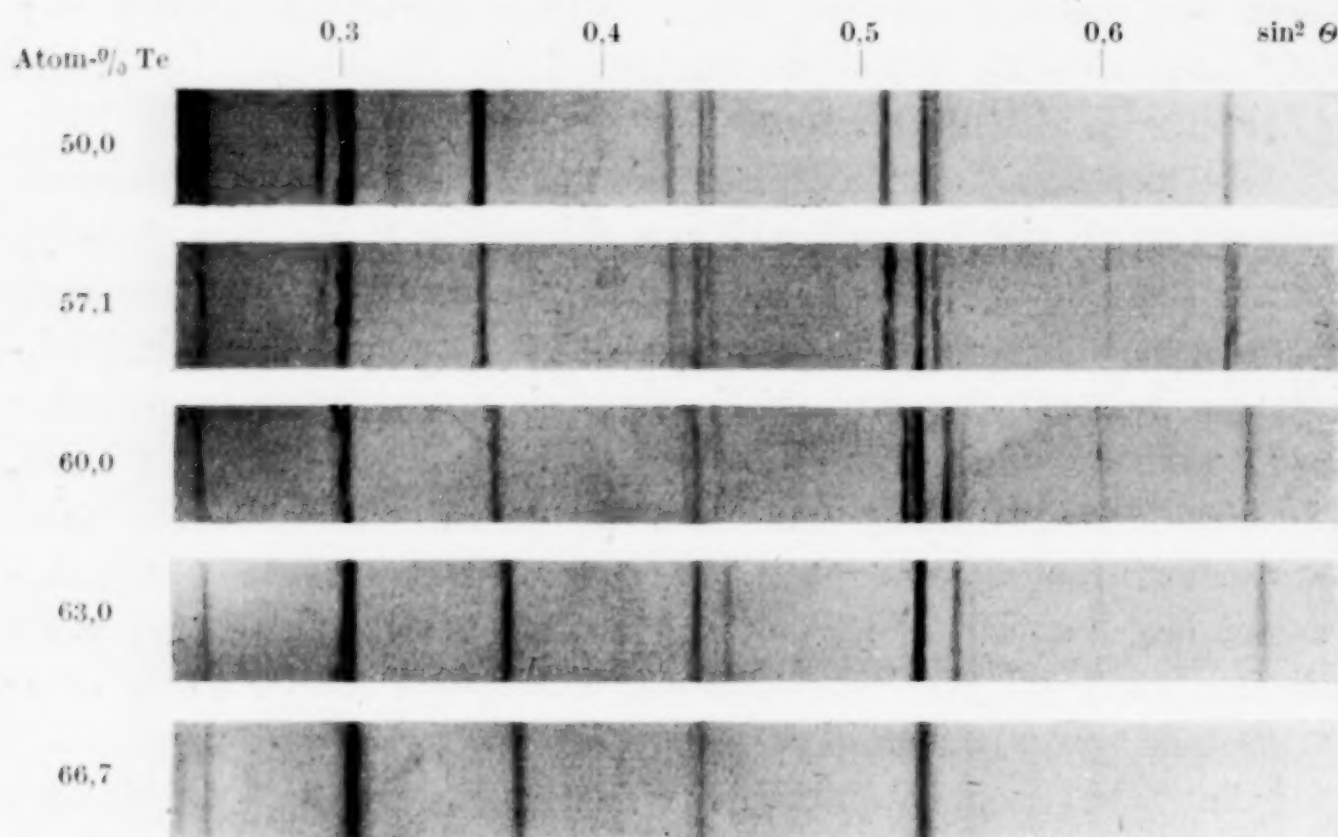


Abb. 1. Pulverphotogramme von Co-Te-Legierungen. Cr-K-Strahlung

Tabelle 1

| Atom-% Te | a in Å | c in Å | V in Å ³ |
|-----------|----------|----------|-----------------------|
| 50,0 | 3,882 | 5,367 | 70,1 |
| 57,1 | 3,857 | 5,371 | 69,2 |
| 60,0 | 3,821 | 5,371 | 67,9 |
| etwa 63 | 3,804 | 5,383 | 67,5 |
| 66,7 | 3,784 | 5,403 | 67,0 |

Diese Kontraktion des Gitters hängt selbstverständlich damit zusammen, daß bei steigendem Tellurgehalt immer mehr Punkte des Metallatomgitters unbesetzt bleiben. Versuche, dieses kontinuierliche Heranwachsen der Zahl von Leerstellen durch Dichtebestimmungen zu beweisen, sind leider daran gescheitert, daß die Legierungen wegen ihrer Herstellung im Vakuum außerordentlich porös geworden sind.

So lange die Leerstellen des Metallgitters noch spärlich vorkommen, sind sie wahrscheinlich zufallsmäßig verteilt. Wenn die Zusammensetzung sich CoTe_2 nähert, bildet sich aber eine Struktur

vom C6-Typ aus. Ein Lauediagramm von einem CoTe_2 -Kristall zeigt z. B. deutlich trigonale Symmetrie, was mit einer statistischen Verteilung der Kobaltatome in den Lücken eines hexagonal dichtest gepackten Tellurgitters unvereinbar ist.

Die beiden extremen Gittertypen, die CoTe und CoTe_2 entsprechen, sind in Abb. 2 veranschaulicht. Ihnen gemeinsam ist die hexagonal dichteste Kugelpackung der Telluratome. An der einen Grenze des Homogenitätsgebiets sind sämtliche Lücken des Tellurgitters, worin eingelagerte Partikeln mit umgebenden Telluratomen oktaedrisch koordiniert sein können, von Kobaltatomen ausgefüllt. Bei der anderen Grenze des Homogenitätsgebietes ist nur die Hälfte dieser Lücken von Kobaltatomen besetzt. Diese sind aber regelmäßig geordnet, und die Struktur wird somit vom C6-Typ sein.

Die letztgenannte Atom-anordnung wird ja allgemein als ein Schichtengitter bezeichnet. CoTe_2 und NiTe_2 haben auch die typischen Eigenschaften der Substanzen mit geschichteter Atomlage-rung. Sie fühlen sich, wenn sie zwischen den Fingerenden zerdrückt werden, etwa wie

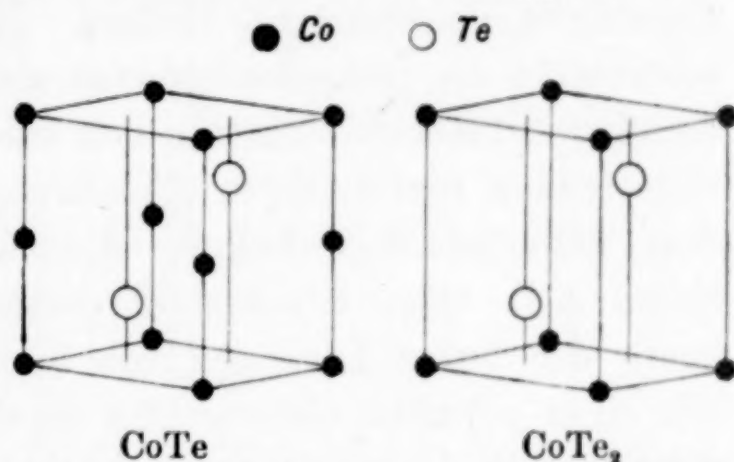


Abb. 2. Kristallbau von CoTe und CoTe_2

Graphit an, und in ihren Pulverphotogrammen ist ein deutlicher Orientierungseffekt zu bemerken. Die Basisreflexe sind abnorm kräftig, während die Prismenreflexe verhältnismäßig schwach sind.

Die Struktur von CoTe_2 ist die folgende: Raumgruppe $D_{3d}^3 - C\bar{3}m$. 1 Co in 000 , 2 Te in $\frac{1}{3}\frac{2}{3}u$, $\frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{u}$. Wegen des erwähnten Orientierungseffektes läßt sich der Parameter aus den Pulverphotogrammen mit ihren entstellten Intensitäten kaum genau bestimmen. Ein Drehphotogramm von einem NiTe_2 -Kristall wurde aber mit Cu-Strahlung aufgenommen, und aus der Reihe der Basisreflexe, die bis zur sechsten Ordnung beobachtet werden konnten, wurde der Parameter zu $0,25 \pm 0,01$ festgestellt. Obwohl die Metallatome in der Struktur schichtenweise eingelagert sind, wird jedoch die hexagonal dichteste Kugelpackung der Telluratome dadurch so wenig entstellt, daß sich in den Photogrammen keine Abweichung bemerkbar macht. Dasselbe dürfte auch von CoTe_2 gelten.

Für NiTe betragen nach OFTEDAL die Gitterdimensionen $a = 3,957$, $c = 5,354 \text{ \AA}$ und für NiTe_2 sind nach meinen Messungen $a = 3,861$,

$c = 5,297 \text{ \AA}$. Für eine dazwischenliegende Legierung mit 60,0 Atom-%Te wurden gefunden $a = 3,870$; $c = 5,325 \text{ \AA}$. NiTe geht also unter Abnahme der Gittergröße anscheinend kontinuierlich in NiTe_2 über.

In Anbetracht dieses Umstandes ist es nicht zu verwundern, daß verschiedene Formeln für das in der Natur vorkommende Nickeltellurid, das sogen. Melonit, angegeben worden sind. Dieses Mineral ist bekanntlich teils mit Ni_2Te_3 , teils mit NiTe_2 bezeichnet worden. Beide Formeln — und dazu noch andere dazwischen fallende Ausdrücke — dürften etwa gleich berechtigt sein.

Der Zusammenhang zwischen den beiden extremen Gittertypen der Reihen $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$ und $\text{NiTe}-\text{NiTe}_2$ ist offenbar sehr eng. Ob wirklich der Übergang des einen in den anderen ganz kontinuierlich verläuft, dürfte aber bis auf das Vorliegen weiterer eingehender Messungen dahingestellt bleiben. Es ist möglich, daß eine Diskontinuität der Gitterdimensionen sich bei einer sorgfältigen Untersuchung entdecken läßt, die mit einer mehr oder weniger plötzlich eintretenden regelmäßigen Anordnung der Gitterlücken bei steigendem Tellurgehalt verknüpft ist. E. R. JETTE und E. S. GREINER haben z. B. einen Knickpunkt dieser Art in der Gitterdimensionskurve der festen Lösungen von Si in $\alpha\text{-Fe}$ gefunden, der offenbar mit einer plötzlich eintretenden regelmäßigen Gruppierung der eingelagerten Si-Atome zusammenhängt¹⁾. Ich hoffe durch eine spätere genauere Untersuchung von $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$ und $\text{NiTe}-\text{NiTe}_2$ diese Frage entscheiden zu können.

Die Phasen vom Markasit- und Pyrit-Typ

CoTe_2 vom C 6-Typ geht, wie erwähnt, bei einer langdauernden Erwärmung bei 250° in eine Phase vom Markasit-Typ über. Auch die anderen Co-Te-Legierungen im Intervalle $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$ wurden dieser Wärmebehandlung unterzogen. Sie erwiesen sich aber bei der folgenden Röntgenanalyse als völlig unverändert. Es ist also noch unentschieden, wo die Sättigungsgrenze des $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$ -Gebiets nach der Te-Seite des Zustandsdiagrammes hin liegt.

Die Gitterdimensionen der CoTe_2 -Phase vom Markasit-Typ wurden zu $a = 3,882$, $b = 5,301$, $c = 6,298 \text{ \AA}$ bestimmt. Für FeTe_2 stellten sie sich als $a = 3,849$, $b = 5,340$, $c = 6,260 \text{ \AA}$ heraus. Für FeSe_2 wurden die folgenden, erheblich kürzeren Zellenkanten gefunden: $a = 3,575$, $b = 4,791$, $c = 5,715 \text{ \AA}$. Von einem FeTe_2 -Kristall wurden Laue- und Drehdiagramme aufgenommen.

¹⁾ E. R. JETTE u. E. S. GREINER, Trans. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. 105 (1933), 259.

Eine Phase vom Markasit-Typ, z. B. FeTe_2 , hat die folgende Atomanordnung: Raumgruppe $D_{2h}^{12}-Pmnn$. 2 Fe in 000; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, 4 Te in $\pm(0uv; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-v)$. Für CoTe_2 und FeTe_2 haben sich als die besten Werte von u und v 0,22 bzw. 0,36 ergeben; für FeSe_2 bin ich zu $u = 0,21$, $v = 0,37$ gelangt. Aus der Tabelle 2 ist ersichtlich, daß bei diesen Parameterwerten die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten vollständig ist.

Für die beiden Phasen vom Pyrit-Typ, CoSe_2 und NiSe_2 , wurden die Elementarkubuskanten zu 5,845 bzw. 5,948 Å bestimmt; die Werte weichen also von denen, die DE JONG und WILLEMS angegeben haben, 5,854 bzw. 6,002 Å, ziemlich erheblich ab.

Tabelle 2

| hkl | CoTe ₂ | | FeTe ₂ | | FeSe ₂ | | hkl | CoTe ₂ | | FeTe ₂ | | FeSe ₂ | |
|-----|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-----|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | I _{beob.} | I _{ber.} | I _{beob.} | I _{ber.} | I _{beob.} | I _{ber.} | | I _{beob.} | I _{ber.} | I _{beob.} | I _{ber.} | I _{beob.} | I _{ber.} |
| 011 | ss | 3,7 | s | 3,0 | m | 11 | 014 | ss | 1,9 | ss | 1,9 | — | 0,3 |
| 101 | st | 20 | st | 21 | m | 16 | 132 | ss | 3,0 | ss | 2,8 | s | 5,7 |
| 002 | — | 0,2 | — | 0,1 | s | 6,3 | 114 | — | 0,08 | — | 0,06 | — | 0,5 |
| 110 | st | 21 | st | 20 | st | 49 | 222 | s | 4,4 | ss | 4,2 | s | 6,0 |
| 111 | sst | 91 | sst | 88 | sst | 91 | 213 | s | 4,2 | ss | 4,0 | m | 10 |
| 012 | sst | 67 | sst | 66 | sst | 77 | 024 | st | 16 | m | 15 | st | 25 |
| 020 | m | 16 | m | 16 | m | 9,2 | 033 | — | 0,7 | — | 0,8 | — | 0,4 |
| 021 | s | 4,2 | s | 4,2 | s | 6,9 | 040 | m | 5,8 | s | 5,6 | s | 6,5 |
| 112 | s | 3,2 | ss | 2,8 | m | 11 | 041 | s | 3,4 | ss | 3,4 | s | 5,9 |
| 121 | sst | 43 | sst | 41 | sst | 62 | 231 | m | 8,0 | m | 7,6 | st | 21 |
| 022 | m | 4,8 | m | 4,8 | s | 5,8 | 124 | — | 0,4 | — | 0,4 | — | 0,08 |
| 013 | s | 4,2 | ss | 4,0 | sst | 9,2 | 133 | s | 4,0 | s | 4,0 | s | 6,5 |
| 200 | st | 20 | st | 19 | { | 27 | 301 | ss | 2,0 | ss | 2,0 | { | 1,9 0,1 |
| 103 | st | 28 | st | 28 | | 32 | 310 | ss | 2,0 | ss | 2,0 | | |
| 122 | s | 5,4 | s | 5,2 | m | 11 | 223 | — | 0,7 | ss | 1,9 | { | 1,9 0,1 |
| 211 | — | 0,1 | — | 0,08 | ss | 1,6 | 311 | m | 13 | m | 13 | | |
| 113 | m | 8,6 | m | 8,6 | st | 17 | 141 | ss | 1,3 | ss | 1,4 | { | 1,9 0,1 |
| 031 | s | 6,0 | s | 5,6 | st | 15 | 015 | ss | 0,9 | — | 0,8 | | |
| 202 | — | 0,04 | — | 0,02 | ss | 1,8 | 204 | m | 5,6 | m | 5,8 | { | 1,9 0,1 |
| 023 | ss | 0,5 | ss | 0,5 | ss | 1,9 | 042 | — | 0,1 | — | 0,08 | | |
| 130 | ss | 1,4 | ss | 1,5 | s | 6,5 | 232 | st | 15 | st | 15 | { | 1,9 0,1 |
| 212 | st | 28 | st | 28 | st | 37 | 105 | s | 3,2 | ss | 3,2 | | |
| 004 | st | 3,2 | st | 3,8 | ss | 3,9 | 214 | ss | 2,8 | ss | 3,0 | { | 1,9 0,1 |
| 220 | m | 7,4 | s | 7,6 | s | 5,0 | 034 | ss | 1,1 | — | 1,0 | | |
| 131 | st | 13 | m | 13 | m | 11 | 115 | st | 20 | st | 19 | { | 1,9 0,1 |
| 032 | st | 10 | m | 10 | m | 10 | 312 | — | 0,8 | — | 0,8 | | |
| 221 | ss | 2,4 | ss | 2,4 | s | 4,5 | 142 | m | 9,8 | m | 9,6 | { | 1,9 0,1 |
| 123 | st | 10 | m | 10 | s | 3,6 | | | | | | | |

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark.

Zusammenfassung

CoTe und NiTe, die NiAs-Struktur haben, gehen durch einen teilweisen Wegfall ihrer Metallatome aus dem Gitter und durch eine eintretende Ordnung der entstehenden Leerstellen, wie es scheint,

kontinuierlich in CoTe_2 bzw. NiTe_2 über. Die Struktur der letzteren Verbindungen wird dadurch von der Art, wie sie früher CdJ_2 zugeschrieben wurde. (C 6-Typ nach dem Strukturbericht von EWALD und HERMANN.) Die Gitterdimensionen verändern sich für $\text{CoTe}-\text{CoTe}_2$ von $a = 3,882$, $c = 5,367$ Å zu $a = 3,784$, $c = 5,403$ Å und für $\text{NiTe}-\text{NiTe}_2$ von $a = 3,957$, $c = 5,354$ Å zu $a = 3,861$, $c = 5,297$ Å.

Das CoTe_2 vom C 6-Typ geht bei langdauernder Erwärmung bei 250° in eine Phase vom Markasit-Typ über, deren Gitterdimensionen zu $a = 3,882$, $b = 5,301$, $c = 6,298$ Å bestimmt wurden. FeTe_2 und FeSe_2 sind auch vom Markasit-Typ. Ihre Gitterdimensionen sind: für FeTe_2 $a = 3,849$, $b = 5,340$, $c = 6,260$ Å; für FeSe_2 $a = 3,575$, $b = 4,791$, $c = 5,715$ Å.

CoSe_2 und NiSe_2 kristallisieren wie Pyrit mit den Elementarkubuskanten; für CoSe_2 $a = 5,845$ Å; für NiSe_2 $a = 5,948$ Å.

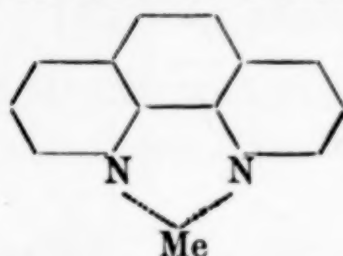
Stockholm, Institut für allg. u. anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1938.

Komplexsalze der Alkali- und Erdalkalimetalle

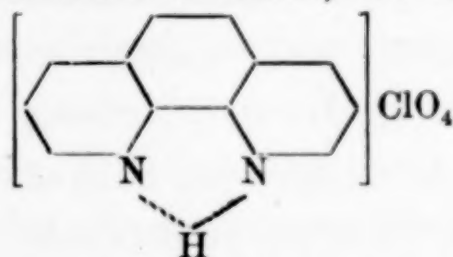
VON PAUL PFEIFFER UND WINFRIED CHRISTELEIT

Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche sind fast sämtlich mit dem stark komplexbildenden *o*-Phenanthrolin¹⁾ ausgeführt worden, welches in Analogie zum Äthylendiamin stets koordinativ zweiwertig auftritt, so daß seine Komplexsalze das Ringgefüge



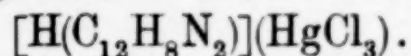
mit einem Nebenvalenzring zweiter Art enthalten.

Die Tendenz des *o*-Phenanthrolins, Nebenvalenzfünferinge zu bilden, ist so ausgeprägt, daß sich sogar das Wasserstoffatom (bzw. Wasserstoffion) am Aufbau eines solchen Ringes beteiligen kann. So kommt dem Perchlorat des *o*-Phenanthrolins, das mit überschüssiger Überchlorsäure entsteht, die Formel:

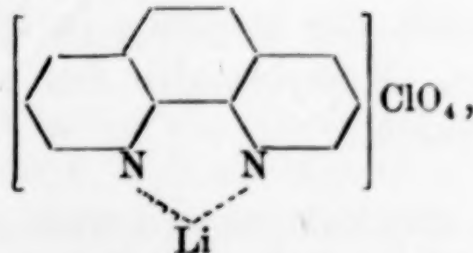


zu, indem der Wasserstoff koordinativ zweiwertig wirkt; es bildet farblose Blättchen vom Schmp. 193—194,5°.

Analog zusammengesetzt ist das Chloromercuriat:

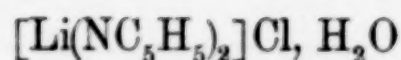


Denken wir uns nun im obigen Perchlorat den koordinativ gebundenen Wasserstoff durch Lithium ersetzt, so kommen wir zu dem Komplexsalz:



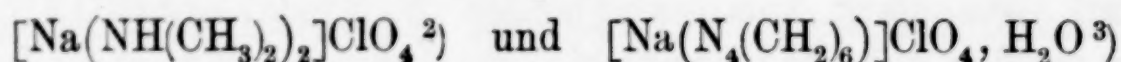
¹⁾ Vgl. z. B. FR. BLAU, Monatsh. Chem. 19 (1898), 647; P. PFEIFFER u. FR. TAPPERMANN, Z. anorg. allg. Chem. 215 (1933), 273, usw.

welches sich bei Gegenwart von Wasser bildet und sich gut aus Dioxan umkristallisieren läßt. Es stellt sich der bereits bekannten Pyridinverbindung ¹⁾:

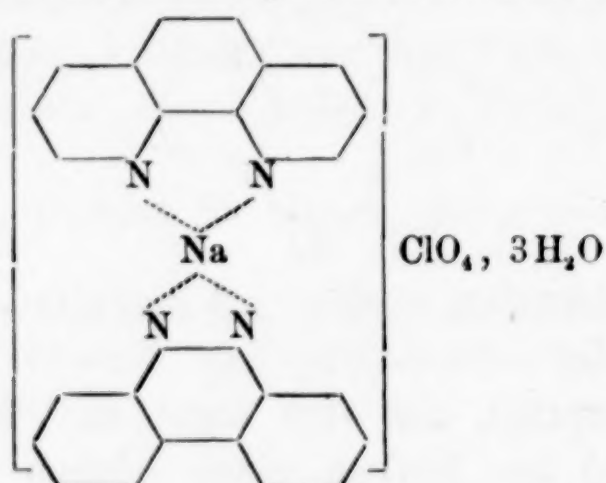


und einer Reihe weiterer Komplexverbindungen der Lithiumsalze mit Ammoniak und aliphatischen Aminen an die Seite.

Eine weit geringere Tendenz zur Komplexsalzbildung als die Lithiumsalze haben die Natriumsalze. In der Literatur sind u. a. die beiden Aminverbindungen



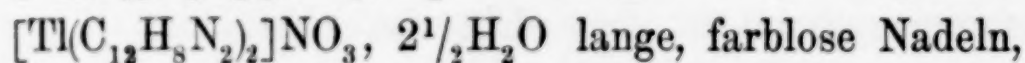
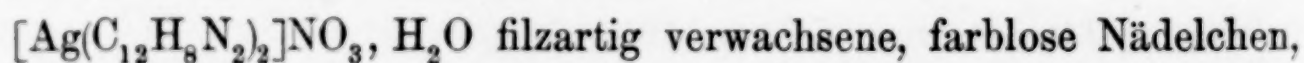
beschrieben. Wir können das phenanthrolinhaltige Salz



hinzufügen, in welchem Natrium koordinativ vierwertig auftritt. Es läßt sich leicht aus 50%igem Methylalkohol umkristallisieren und wird so in Gestalt langer, farbloser Nadeln erhalten.

Eine entsprechende Kaliumverbindung existiert nicht.

Auch die Salze des einwertigen Silbers und des einwertigen Thalliums geben mit Phenanthrolin leicht Komplexverbindungen. Beschrieben werden hier die beiden Salze:



die in ihrer Zusammensetzung ganz dem Natrium-Komplexsalz entsprechen, also vierzählige Zentralatome enthalten.

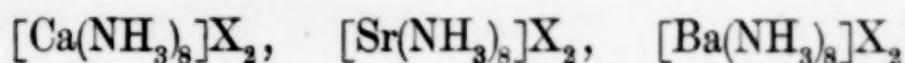
Das Silbersalz kristallisiert man am besten aus heißem Nitrobenzol, das Thalliumsalz, das ebenfalls in Nitrobenzol löslich ist, aus heißem Wasser um. Komplexsalze des einwertigen Thalliums waren bisher kaum bekannt.

¹⁾ L. KAHLBERG u. F. C. KRAUSKOPF, J. Amer. chem. Soc. **30** (1908), 1110.

²⁾ W. PETERS, Z. anorg. allg. Chem. **89** (1914), 202.

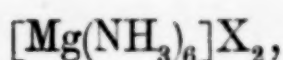
³⁾ CALCONARI, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) **21**, I (1912), 565.

Von den Erdalkalihalogeniden wissen wir durch die Untersuchungen von HÜTTIG und seinen Mitarbeitern¹⁾, daß sie im Maximum 8 Moleküle NH_3 anlagern, also Octo-ammoniakate der Formeln:



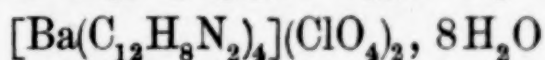
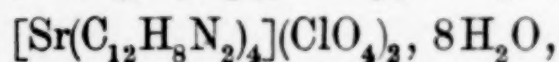
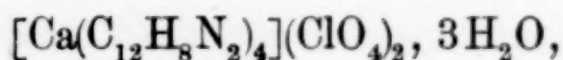
geben²⁾. Sie entstehen beim Überleiten von trockenem Ammoniak über die wasserfreien Halogenide; sie sind wenig stabil und werden durch Wasser leicht zersetzt.

Vom Magnesium, das man vielfach auch zu den Erdalkalimetallen rechnet, leiten sich keine Verbindungen des Achterttypus ab. Die Ammoniakate seiner Salze entsprechen im allgemeinen der Formel³⁾:



enthalten also 6-zähliges Magnesium, ganz in Analogie zu den Komplexsalzen des Zinks, zu denen das Magnesium überhaupt die engsten Beziehungen aufweist.

Da die Koordinationszahl 8 außerordentlich selten bei Komplexsalzen auftritt, so ist es sicherlich von Interesse, daß sich die Erdalkaliperchlorate mit Phenanthrolin glatt in die Komplexsalze:



überführen lassen, in denen die Erdalkalimetalle wiederum 8-zählig sind.

Diese Salze lassen sich gut aus methyllalkoholischem Wasser bzw. aus reinem Wasser (Ba-Salz) umkristallisieren, sind also weit beständiger als die entsprechenden ammoniakalischen Verbindungen. Besonders bemerkenswert ist ihre gute Löslichkeit in Nitrobenzol.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des wasserfreien Calciumsalzes in Nitrobenzol ergab einen Wert, der etwas kleiner als die Hälfte des berechneten ist, eine Tatsache, die ebenfalls für die recht große Stabilität des Komplexsalzes spricht.

Den Erdalkalisalzen schließen sich koordinations-theoretisch die Bleisalze an, indem schon BILTZ und FISCHER⁴⁾ gefunden haben,

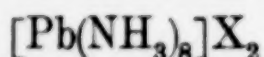
¹⁾ G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **123** (1922), 31; **124** (1922), 322; G. F. HÜTTIG u. W. MARTIN, Z. anorg. allg. Chem. **125** (1922), 269.

²⁾ Nur das Bariumjodid nimmt im Maximum 10 Moleküle NH_3 auf.

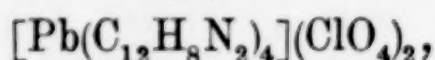
³⁾ Z. B. W. BILTZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921), 115.

⁴⁾ W. BILTZ u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **124** (1922), 230.

daß die Ammoniakate der Bleihalogenide mit maximalem NH_3 -Gehalt der Formel



entsprechen. Eine ganz analoge Zusammensetzung besitzt unsere phenanthrolinhaltige Verbindung¹⁾:

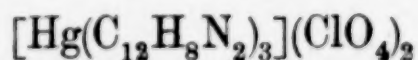


die wir aus wäßrig-methylalkoholischer Lösung erhielten; sie kristallisiert wasserfrei, gleicht aber sonst in der Zusammensetzung ganz unseren Ca-, Sr- und Ba-Verbindungen.

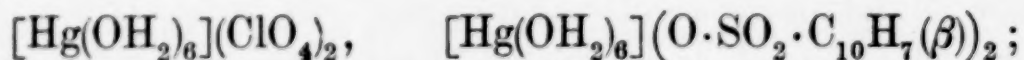
Durch diese Untersuchung rückt der Achterttypus bei Komplexsalzen des Ca, Sr, Ba und Pb noch mehr in den Vordergrund als es bisher der Fall war. Über die Konfiguration der Verbindungen mit 8 zähligen Zentralatomen wissen wir noch nichts Bestimmtes. Am einfachsten ist die Vorstellung, daß würfelförmige Anordnung herrscht, daß also die 8 Liganden in Würfecken um das zentrale Metallatom gelagert sind, ganz entsprechend der Gruppierung der Fluoratomme um die Calciumatome im Flußspatkristall.

Die Annahme einer würfelartigen Konfiguration für obige Verbindungen führt, wie man sich leicht am Modell überzeugt, zur Folgerung, daß bei ihnen stets dann, wenn 2 zählige Liganden vorhanden sind, zwei stereoisomere Formen möglich sind. Es gelang aber noch nicht, solche darzustellen.

Auch vom Quecksilberperchlorat leitet sich ein phenanthrolinhaltiges Komplexsalz ab. Es kommt ihm die Formel:

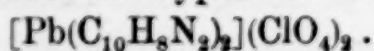


zu, so daß in ihm Quecksilber koordinativ 6 wertig ist. Solche Verbindungen sind beim Quecksilber bisher außerordentlich selten. In der Literatur werden die folgenden Hexaquosalze des Quecksilbers erwähnt²⁾:



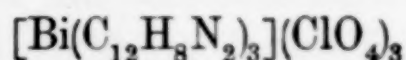
Hexaminsalze des Quecksilbers waren bisher noch unbekannt. Dadurch, daß wir ein solches darstellen konnten, werden die koordinations-theoretischen Beziehungen des Quecksilbers zu den Elementen Mg, Zn und Cd, für die die Koordinationszahl 6 direkt charakteristisch ist, noch enger als bisher.

¹⁾ Dipyridyl gibt als höchsten Typus die Verbindung

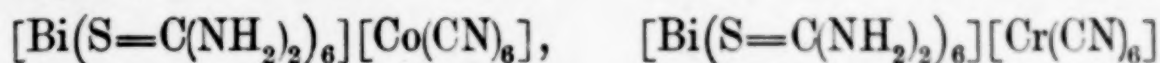


²⁾ P. PFEIFFER, S. v. MÜLLENHEIM u. K. QUEHL, J. prakt. Chem. [2] 136 (1933), 249.

Als letztes phenanthrolinhaltiges Komplexsalz wurde noch die Wismutverbindung



dargestellt. In diesem Komplexsalz stellt sich Wismut ganz dem Quecksilber an die Seite. Von Salzen mit 6 zähligen Wismut im positiven Komplexion werden in der Literatur nur die beiden Verbindungen¹⁾:



erwähnt, in denen aber Wismut nicht an Stickstoff, sondern an Schwefel gebunden ist.

Versuchsteil

Das für unsere Zwecke benutzte o-Phenanthrolin wurde durch SKRAUP'sche Synthese aus o-Phenylendiamin dargestellt und dann durch Vakuumdestillation gereinigt. Es siedet unter 14 mm Druck bei 247,5° und bildet einen zitronengelben Dampf. Beim Abkühlen erstarrt das Destillat zu einer farblosen, kristallinen Masse. Ausbeute 27 g destilliertes Phenanthrolin aus 40 g Phenylendiamin. Aus heißem Wasser umkristallisiert: farblose, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103°, die 1 Molekül Wasser enthalten.

A. Verbindungen mit einwertigen Zentralatomen

1. Phenanthrolin-perchlorat, $[\text{H}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]\text{ClO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

Eine Lösung von Phenanthrolin in Eisessig wird mit einem Überschuß an 70% iger wäßriger Überchlorsäure versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Perchlorat kristallinisch aus; es wird aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Fast farblose, glimmerartige Blättchen vom Schmp. 193—194,5°. In der Wärme gut löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin.

12,747 mg Subst. gaben bei 110° im Vakuum neben P_2O_5 einen Gewichtsverlust von 1,418 mg. — 11,292 mg Subst.: 0,884 cm³ N (20,5°, 760 mm).

| | | |
|---|-------------|------------------------|
| $[\text{H}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]\text{ClO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ | Ber. N 8,88 | H ₂ O 11,42 |
| | Gef. „ 9,10 | „ 11,12 |

2. Phenanthrolin-chloromercuriat, $[\text{H}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2]\text{HgCl}_3$

Man versetzt eine Lösung von 360 mg Phenanthrolin und 540 mg Quecksilberchlorid in 7 cm³ heißer, konz. Salzsäure in der Wärme mit 3 cm³ heißem Wasser, läßt erkalten und kristallisiert das ausgeschiedene Salz aus 9 cm³ heißer Salzsäure 2:1 um. Farblose

¹⁾ C. GOTTFRIED u. H. STEINMETZ, Chem. Zbl. I, 1931, 2435.

Nadeln, die sich gut in heißem Pyridin und heißem Nitrobenzol lösen, aber schwer löslich in Alkohol und Wasser sind. Das lufttrockne Salz verliert im Vakuum bei 100° neben P_2O_5 0,88% an Gewicht.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes

2,956 mg Subst.: 0,150 cm³ N (22,5°, 757 mm). — 0,1638 g Subst.: 0,0778 g HgS.

$[H \cdot C_{12}H_8N_2]HgCl_3$ Ber. N 5,74 Hg 41,10 Gef. N 5,84 Hg 49,95

3. Phenanthrolin-lithium-perchlorat, $[Li(C_{12}H_8N_2)]ClO_4$

Man löst 95 mg Lithiumchlorid und 360 mg Phenanthrolin in 10 cm³ heißem, 20%igem Methylalkohol und versetzt die Lösung nach dem Abkühlen mit einem Überschuß an Natriumperchlorat. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach kurzem Stehen abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Durch Umkristallisieren aus heißem Dioxan läßt sich das Salz in reiner Form erhalten. Es bildet milchig-weiße, lange Nadeln und ist ziemlich gut in heißem Wasser löslich. In den niedrigeren aliphatischen Alkoholen, in Azeton, Eisessig, Pyridin, heißem Nitrobenzol und heißem Dioxan löst es sich sehr gut. Beim Erhitzen verbrennt es unter vorhergehendem Schmelzen unter Feuererscheinung.

4,892 mg Subst.: 0,413 cm³ N (24°, 760 mm). — 9,526 mg Subst.: 1,594 mg Li_2SO_4 .

$[Li(C_{12}H_8N_2)]ClO_4$ Ber. Li 2,37 N 9,78 Gef. Li 2,11 N 9,70

Es wurde versucht, ein phenanthrolinreicheres Komplexsalz des Lithiums darzustellen. Es gelang aber nicht, phenanthrolinreiche Salze zu erhalten, die ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Lithium und Stickstoff aufwiesen. Durch einmaliges Umkristallisieren dieser Salze aus reinem Dioxan entstand stets durch Abgabe von Phenanthrolin die obige Verbindung $[Li(C_{12}H_8N_2)]ClO_4$.

Analyse eines abgebauten Salzes

5,922 mg Subst.: 0,510 cm³ N (21,5°, 754 mm). — 4,282 mg Subst.: 0,765 mg Li_2SO_4 .

Ber. Li 2,37 N 9,78 Gef. Li 2,26 N 9,90

4. Di-phenanthrolin-natrium-perchlorat,
 $[Na(C_{12}H_8N_2)_2]ClO_4 \cdot 3H_2O$

Man löst 120 mg Natriumperchlorat und 180 mg Phenanthrolin in 2 cm³ heißem, 50%igem Methylalkohol und läßt abkühlen. Es scheidet sich dann das gesuchte Komplexsalz in guter Ausbeute in kristallinischer Form aus. Nach dem Umkristallisieren aus 2 cm³

50%igem Methylalkohol bildet es lange, farblose Nadeln, die sich gut in Wasser, Alkohol, Azeton, Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol lösen. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz unter vorhergehendem Schmelzen unter Feuererscheinung.

6,468 mg Subst. gaben im Vakuum neben P_2O_5 bei 110° 0,656 mg H_2O ab. — 5,860 mg Subst.: 0,783 mg Na_2SO_4 . — 7,393 mg Subst.: 0,673 cm³ N (19° , 744 mm).

| | | | | | | |
|------------------------------------|---------|------|---|-------|--------|-------|
| $[Na(C_{12}H_8N_2)_2]ClO_4, 3H_2O$ | Ber. Na | 4,29 | N | 10,44 | H_2O | 10,07 |
| | Gef. „ | 4,33 | „ | 10,42 | „ | 10,14 |

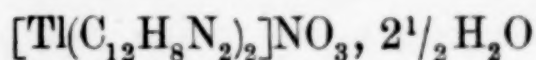
5. Di-phenanthrolin-silber-nitrat, $[Ag(C_{12}H_8N_2)_2]NO_3, H_2O$

Man erwärmt Silbernitrat und Phenanthrolin im Molekularverhältnis 1:2 mit einigen Kubikzentimetern 20%igem Methylalkohol und läßt die Lösung abkühlen. Aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich dann das gewünschte Salz in Form eines voluminösen, gelblichen Niederschlags aus, welcher am besten aus heißem Nitrobenzol umkristallisiert wird. Das Kristallisat wird mit etwas Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Es bildet filzartig-verwachsene, kleine, etwas gelbstichige Nadelchen. Das Salz ist in der Wärme in den bekannteren Lösungsmitteln gut löslich; in Dioxan und Brombenzol löst es sich auch in der Wärme schwer.

3,835 mg Subst. gaben bei 137° neben P_2O_5 im Vakuum einen Gewichtsverlust von 0,156 mg. — 7,986 mg Subst.: 1,570 mg Ag. — 5,469 mg Subst.: 0,584 cm³ N (25° , 758 mm).

| | | | | | | |
|----------------------------------|---------|-------|---|-------|--------|------|
| $[Ag(C_{12}H_8N_2)_2]NO_3, H_2O$ | Ber. Ag | 19,68 | N | 12,78 | H_2O | 3,40 |
| | Gef. „ | 19,66 | „ | 12,72 | „ | 4,07 |

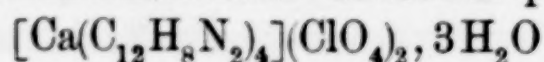
6. Di-phenanthrolin-thallium-nitrat,



Man löst 50 mg Phenanthrolin und 40 mg Thallonitrat in 5 cm³ heißem Wasser, läßt erkalten, saugt den kristallinen Niederschlag ab und kristallisiert das Rohprodukt aus heißem Wasser um. Lange, farblose Nadeln von schwach bitterem, metallischem Geschmack. Sehr leicht löslich in Alkohol, Pyridin und Nitrobenzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

4,370 mg Subst. gaben beim Erhitzen im Vakuum auf 160° neben P_2O_5 einen Gewichtsverlust von 0,288 mg. — 3,582 mg Subst.: 1,350 mg Tl_2SO_4 . — 8,244 mg Subst.: 0,763 cm³ N (22° , 756 mm).

| | | | | | | |
|--|---------|-------|---|-------|--------|------|
| $[Tl(C_{12}H_8N_2)_2]NO_3, 2\frac{1}{2}H_2O$ | Ber. Tl | 30,43 | N | 10,43 | H_2O | 6,71 |
| | Gef. „ | 30,52 | „ | 10,65 | „ | 6,59 |

B. Verbindungen mit mehrwertigen Zentralatomen**1. Tetra-phenanthrolin-calcium-perchlorat,**

Man löst Calciumacetat und Phenanthrolin im Molekularverhältnis 1:1 in 30%igem wäßrigem Methylalkohol und gibt einen Überschuß an Natriumperchlorat hinzu. Es fällt in guter Ausbeute ein kristallinischer Niederschlag aus, der aus stark methylalkoholhaltigem Wasser umkristallisiert wird. Das Salz bildet farblose, kleine, gut ausgebildete Prismen, die sich in der Kälte sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin lösen. In der Wärme sind sie auch gut löslich in Wasser, Alkohol und Azeton. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur tritt Verpuffung ein.

9,547 mg Subst. gaben beim Erhitzen im Vakuum auf 100° neben P_2O_5 einen Gewichtsverlust von 0,493 mg. — 6,668 mg Subst.: 0,920 mg CaSO_4 . — 5,603 mg Subst.: 0,530 cm³ N (19,5°, 761 mm).

| | | | |
|---|--------------|---------|-----------------------|
| $[\text{Ca}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_4](\text{ClO}_4)_2, 3\text{H}_2\text{O}$ | Ber. Ca 3,95 | N 11,06 | H ₂ O 5,33 |
| | Gef. „ 3,91 | „ 11,06 | „ 5,16 |

Vom wasserfreien Salz ließ sich in Nitrobenzol eine Molekulargewichtsbestimmung ausführen.

0,1420 g Subst. gaben, gelöst in 24,15 g Nitrobenzol, eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0,093°.

Gef. Mol.-Gew. 435 Ber. Mol.-Gew. 959

Das Komplexsalz ist also in Nitrobenzollösung teilweise dissoziiert.

Falls man bei der Darstellung des Komplexsalzes Calciumacetat und Phenanthrolin im Molekularverhältnis 1:6 nimmt, so erhält man eine kristallinische Fällung, welche sehr reich an Phenanthrolin ist. Wird dieses phenanthrolinreiche Salz aus 50%igem wäßrigem Methylalkohol umkristallisiert, so resultiert wiederum, wie die folgenden Analysen zeigen, das obige Komplexsalz.

8,218 mg Subst.: 1,040 mg CaSO_4 . — 6,038 mg Subst.: 0,590 cm³ N (22°, 759 mm).

| | | | |
|--------------|---------|--------------|---------|
| Ber. Ca 3,95 | N 11,06 | Gef. Ca 3,72 | N 11,29 |
|--------------|---------|--------------|---------|

Wird das Rohsalz, erhalten aus Calciumacetat und Phenanthrolin im Molekularverhältnis 1:6, aus sehr verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, so bildet es kleine, farblose Prismen von der Zusammensetzung der Formel $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{H}_{12}\text{H}_8\text{N}_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

7,223 mg Subst. zeigten bei 100° im Vakuum neben P_2O_5 einen Gewichtsverlust von 0,379 mg. — 5,155 mg Subst.: 0,494 mg CaSO_4 . — 7,296 mg Subst.: 0,760 cm³ N (21°, 760 mm).

| | | |
|--------------|---------|-----------------------|
| Ber. Ca 2,88 | N 12,08 | H ₂ O 5,18 |
| Gef. „ 2,82 | „ 12,09 | „ 5,25 |

Ob hier eine einheitliche chemische Verbindung vorliegt oder nicht, läßt sich noch nicht sagen. Läßt man 200 mg des fein pulverisierten Salzes etwa 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 cm³ eines Äthers, der 5 % Methylalkohol enthält, stehen, so bleibt ein weißer, kristallinischer Rückstand, der sich als die Verbindung $[\text{Ca}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erwies.

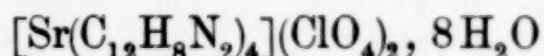
5,066 mg Subst.: 0,490 cm³ N (19°, 745 mm).

Ber. N 11,06 Gef. N 11,09

Das Filtrat des weißen Rückstandes gibt beim Eindunsten eine farblose, kristallinische Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser mit reinem Phenanthrolin identifiziert werden konnte.

Durch das Methylalkohol-Äther-Gemisch werden also aus dem Salz, welches die Komponenten im Molekularverhältnis 1:6 enthält, 2 Moleküle Phenanthrolin herausgelöst. Sollte eine einheitliche Verbindung vorliegen, so sind jedenfalls zwei Phenanthrolinmoleküle außerordentlich locker gebunden.

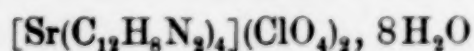
2. Tetra-phenanthrolin-strontium-perchlorat,



Man löst Strontiumnitrat und Phenanthrolin im molekularen Verhältnis 1:4 in heißem, 20 % igem Methylalkohol und gibt überschüssiges Natriumperchlorat hinzu. Es fällt in reichlicher Menge ein kristallinischer Niederschlag aus, der aus sehr verdünntem Methylalkohol umkristallisiert wird. Kleine, farblose Prismen, die in der Wärme leicht, in der Kälte schwerer in Wasser und Nitrobenzol löslich sind; gut löslich in Alkohol, Azeton und Pyridin. Beim Erhitzen des Salzes auf höhere Temperatur tritt stürmische Zersetzung unter Feuererscheinung ein.

Von den 8 Molekülen Wasser, die das Strontiumsalz enthält, werden 4 im Vakuum bei 80° leicht abgegeben; um ein wasserfreies Salz zu erhalten, muß man im Vakuum neben P₂O₅ auf etwa 205° erwärmen, wobei schon geringe Zersetzung eintritt, so daß der Gesamtverlust etwas zu hoch ausfällt.

5,948 mg Subst. gaben im Vakuum bei 80° neben P₂O₅ 0,364 mg H₂O ab, im Vakuum bei 205° neben P₂O₅ 0,782 mg H₂O. — 6,879 mg Subst.: 1,129 mg SrSO₄. — 7,586 mg Subst.: 0,649 cm³ N (21°, 761 mm).



| | | | | |
|------|---------|--------|------------------------|-------------------------|
| Ber. | Sr 7,61 | N 9,74 | 4H ₂ O 6,26 | 8H ₂ O 12,52 |
| Gef. | „ 7,83 | „ 9,95 | „ 6,12 | „ 13,14 |

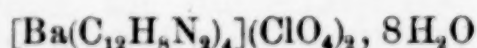
3. Tetra-phenanthrolin-barium-perchlorat, $[\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_4](\text{ClO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$

Die Darstellung dieses Salzes entspricht ganz der des Strontiumsalzes der Reihe; das Rohprodukt wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Das Salz kristallisiert in unregelmäßig geformten, farblosen Nadelchen, welche sich in der Wärme gut in Wasser, Pyridin und Nitrobenzol lösen; in Alkohol und Xylol sind sie schwer löslich. Von den 8 Molekülen Wasser des Salzes werden 4 bereits bei 80° im Vakuum neben P_2O_5 abgegeben; um den Rest des Wassers zu entfernen, muß das Salz auf 117° im Vakuum neben P_2O_5 erwärmt werden.

Das Bariumsalz ist weniger stabil als das entsprechende Strontiumsalz. Bei letzterem tritt erst bei 205° eine geringfügige Zersetzung ein, dagegen verliert das Bariumsalz bereits bei 140° Phenanthrolin (nachgewiesen mit Hilfe der FeSO_4 -Probe). Bei höherer Temperatur Verpuffung unter Feuererscheinung.

Lufttrocknes Salz

10,050 mg Subst. verloren im Vakuum bei 80° neben P_2O_5 0,607 mg H_2O . —
 8,357 mg Subst. verloren im Vakuum bei 117° neben P_2O_5 0,975 mg H_2O . —
 8,384 mg Subst.: 1,584 mg BaSO_4 . — 8,496 mg Subst.: 0,679 cm³ N (21°, 762 mm).



| | | | | | | | | |
|------|----|-------|---|------|------------------------|------|------------------------|-------|
| Ber. | Ba | 11,44 | N | 9,33 | 4 H_2O | 6,00 | 8 H_2O | 12,00 |
| Gef. | „ | 11,10 | „ | 9,30 | „ | 6,04 | „ | 11,67 |

Wasserfreies Salz

5,069 mg Subst.: 0,458 cm³ N (23°, 761 mm).

| | | | | | | |
|--|------|---|-------|------|---|-------|
| $[\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_4](\text{ClO}_4)_2$ | Ber. | N | 10,60 | Gef. | N | 10,43 |
|--|------|---|-------|------|---|-------|

4. Tetra-phenanthrolin-blei-perchlorat, $[\text{Pb}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_4](\text{ClO}_4)_2$

Man löst Bleinitrat und Phenanthrolin im molekularen Verhältnis 1:4 in der Wärme in wenig 20% igem Methylalkohol, läßt erkalten und fällt die Lösung mit Natriumperchlorat. Es scheidet sich so das gesuchte Komplexsalz in reichlicher Menge aus; es wird aus Wasser, welches etwas Phenanthrolin enthält, umkristallisiert. Glänzende, farblose Nadelchen, die sich gut in Methylalkohol, Pyridin und warmem Nitrobenzol lösen, in Äthylalkohol aber relativ schwer löslich sind. Das Salz ist wasserfrei.

4,093 mg Subst.: 1,086 mg PbSO_4 . — 2,968 mg Subst.: 0,261 cm³ N (22°, 757 mm).

| | | | | | |
|--|------|----|-------|---|-------|
| $[\text{Pb}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_4](\text{ClO}_4)_2$ | Ber. | Pb | 18,39 | N | 9,95 |
| | Gef. | „ | 18,13 | „ | 10,14 |

5. Di-dipyridyl-blei-perchlorat, $[\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$

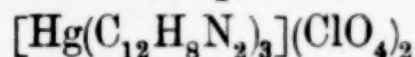
Man löst berechnete Mengen von Bleinitrat und Dipyridyl in verdünntem Methylalkohol, erwärmt die Lösung und gibt nach dem Wiederabkühlen Natriumperchlorat im Überschuß hinzu. Man erhält einen kristallinen, farblosen Niederschlag, den man aus heißem Wasser umkristallisiert. Sehr lange, farblose Nadeln, die sich in der Wärme gut in Wasser, Methylalkohol, Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol lösen, aber unlöslich in Äther und Ligroin sind. Das Salz ist wasserfrei.

4,983 mg Subst.: 2,098 mg PbSO_4 . — 7,087 mg Subst.: 0,468 cm^3 N (21°, 758 mm).

| | | |
|--|---------------|--------|
| $[\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ | Ber. Pb 28,85 | N 7,80 |
| | Gef. „ 28,76 | „ 7,65 |

Alle Versuche, ein Komplexsalz mit größerem Gehalt an Dipyridyl zu erhalten, waren vergeblich.

6. Tri-phenanthrolin-quecksilber-perchlorat,



Man kocht Quecksilberperchlorat und Phenanthrolin einige Minuten lang im monomolekularen Verhältnis¹⁾ mit verdünntem Methylalkohol und läßt die klare Lösung erkalten. Es scheidet sich dann das gesuchte Komplexsalz in kristallinischer Form aus; es wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Unregelmäßig geformte, farblose Nadelchen, die sich in der Wärme gut in Wasser, Pyridin, und Nitrobenzol lösen. In Methylalkohol, Äthylalkohol und Xylol sind sie relativ schwer löslich. Zur Quecksilberbestimmung zerstörten wir das Komplexsalz in konzentrierter Schwefelsäure in der Siedehitze mit fein pulverisiertem Kaliumpermanganat. Dann verdünnten wir mit etwas Wasser, entfernten den Kaliumpermanganatüberschuß durch Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und titrierten das Quecksilber unter Eiskühlung mit einer Lösung von Rhodankalium bei Gegenwart von Ferriammonsulfat als Indikator. 1 cm^3 der benutzten Rhodankaliumlösung entsprachen 1,038 mg Hg.

2,793, 1,944 mg Subst. verbrauchten bei der Titration 0,570, 0,392 cm^3 Rhodanidlösung. — 10,500 mg Subst.: 0,830 cm^3 N (19,5°, 740 mm).

| | | |
|--|--------------------|--------|
| $[\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_2$ | Ber. Hg 21,35 | N 8,94 |
| | Gef. „ 21,19 20,94 | „ 8,98 |

¹⁾ Das gleiche Komplexsalz entsteht, wenn man die Komponenten im Molekularverhältnis 1 : 3 aufeinander einwirken läßt.

7. Tri-phenanthrolin-wismut-perchlorat, $[\text{Bi}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_3$

Man löst 1 Mol Wismutnitrat und 3,5 Mole Phenanthrolin in durch Natriumacetat abgestumpfter Essigsäure und fällt die Lösung durch Zusatz von festem Natriumperchlorat. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus sehr verdünnter Essigsäure erhält man feine, splittrige Kristallblättchen, die schwach rosafarben sind (bedingt durch eine geringe Verunreinigung an komplexem Ferrosalz). Das Salz ist in der Wärme mäßig gut löslich in Alkohol, Pyridin und Nitrobenzol; schwer löslich in Methylalkohol.

6,280 mg Subst.: 1,389 mg Bi_2O_3 . — 11,105 mg Subst.: 0,780 cm³ N (23°, 756,5 mm).

| | | |
|--|---------------|--------|
| $[\text{Bi}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_3$ | Ber. Bi 19,95 | N 8,02 |
| | Gef. „ 19,84 | „ 8,06 |

Bonn, Chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1938.

Über die Herstellung der reinen Metalle der Titangruppe durch thermische Zersetzung ihrer Jodide

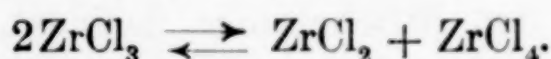
IV. Das Auftreten niedrigerer Zirkonjodide bei der Herstellung duktilen Zirkons¹⁾

Von J. D. FAST

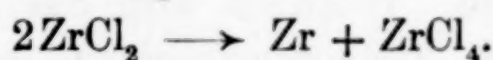
Mit 2 Abbildungen im Text

A. Einleitung

Außer dem Tetrachlorid und -bromid von Zirkon sind auch die Di- und Trichloride bzw. -bromide bekannt. RUFF und WALLSTEIN²⁾ reduzierten ZrCl_4 mit Hilfe von Al bei einer Temperatur von 300°C zu ZrCl_3 . Oberhalb 330°C erwies sich, daß sich ZrCl_3 in ZrCl_2 und ZrCl_4 zersetzte. Diese Reaktion ist umkehrbar, so daß bei der Bereitung von ZrCl_2 das ZrCl_4 fortwährend weggepumpt werden muß.

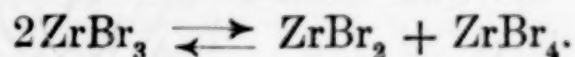


Oberhalb 600°C wird ZrCl_2 in Zr und ZrCl_4 zersetzt.



DE BOER und FAST³⁾ wiesen nach, daß die letztere Reaktion in umgekehrter Richtung verläuft, wenn ein Zirkonstab in ZrCl_4 -Dampf auf eine Temperatur von etwa 1200°C erhitzt wird; es wird dann ZrCl_2 gebildet, welches zur Glaswand sublimiert.

YOUNG⁴⁾ bereitete ZrBr_3 , indem er ein Gemisch von ZrBr_4 und H_2 über einen erhitzten Al-Draht (450°C) leitete. Hierbei wurde gleichzeitig ZrBr_2 gebildet. Ebenso wie ZrCl_3 zersetzt sich ZrBr_3 durch Erhitzung, und zwar oberhalb etwa 310°C :



Oberhalb 400° zersetzt sich das ZrBr_2 :



¹⁾ Frühere Veröffentlichungen dieser Reihe: J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Z. anorg. allg. Chem. **153** (1926), 1; **187** (1930), 177, 193.

²⁾ O. RUFF u. R. WALLSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. **128** (1923), 96.

³⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Z. anorg. allg. Chem. **187** (1930), 177.

⁴⁾ R. C. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 2148.

Die letztere Reaktion kann auch wieder in umgekehrter Richtung verlaufen¹⁾.

Während die Tetraverbindungen weiß sind, sind die niedrigeren Chloride und Bromide sehr dunkelfarbige Verbindungen. Sie zersetzen Wasser unter H_2 -Entwicklung. Die Annahme liegt nahe, daß die genannten Tetraverbindungen statt mit Aluminium auch mit Zirkon zu reduzieren sind, wie es (vgl. weiter unten) mit dem Tetraiodid der Fall ist.

B. Die niedrigeren Zirkonjodide

Es wurde untersucht, ob ZrJ_4 durch ein Übermaß von Zirkon zu niedrigerem Jodid reduziert werden kann.

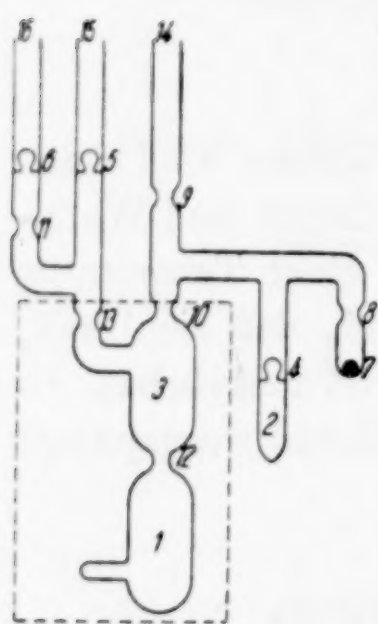


Abb. 1. Gerät für die Bildung von ZrJ_4 und der niedrigeren Zirkonjodide

In den Teil 1 des in Abb. 1 gezeichneten Gerätes aus Pyrexglas werden 4 g pulverförmiges Zirkon gebracht, welches durch Reduktion von $ZrCl_4$ mit Na gewonnen wurde. In dem luftleeren Raum 2 befinden sich 4 g Jod. Bei 14 wird das Gerät an eine Hochvakuumpumpe angeschmolzen. Nachdem ein Vakuum von etwa 10^{-6} mm erreicht ist, wird der Teil des Gerätes, der sich zwischen den Strichellinien befindet, eine Stunde lang auf $560^\circ C$ erhitzt, wobei fortwährend gepumpt wird. Hiernach wird das ganze Gerät wieder auf Zimmertemperatur gekühlt. Mit Hilfe eines Elektromagneten und der Stahlkugel 7 wird die dünne Glaszwischenwand 4 zertrümmert. Die Kugel wird wieder an ihre ursprüngliche Stelle zurückgebracht und durch Abschmelzen bei 8 aus dem Gerät entfernt. Das Gerät, das noch fortwährend gepumpt wurde, wird bei 9 abgeschmolzen und während einiger Stunden in einem elektrischen Ofen auf $200^\circ C$ erhitzt; bei dieser Temperatur dampft das Jod nach 1 und verbindet sich dort mit einem Teil des Zirkons zu ZrJ_4 . Das Gerät wird auf Zimmertemperatur gebracht und danach bei 10 abgeschmolzen. Bei 16 wird es wieder an die Hochvakuumpumpe angeschmolzen. Sobald der Druck wieder etwa 10^{-6} mm beträgt, wird die Glaszwischenwand 6 zertrümmert, wodurch die geringen Gasmengen, die während der Reaktion zwischen dem Zirkon und dem Jod frei geworden

¹⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, l. c.

sind, weggepumpt werden können. Bei 11 wird abgeschmolzen. Das Zirkontetrajodid wird durch Erhitzung von 1 auf 250°C nach 3 gedampft. Bei 12 wird abgeschmolzen, wonach der restliche Teil des Gerätes bei 15 an die Hochvakuumpumpe angeschmolzen wird, um etwaige kleine Gasmengen, die während des Sublimierens des ZrJ_4 frei geworden sind, entfernen zu können. Bei 13 wird das Gerät wieder abgeschmolzen. Das gesamte ZrJ_4 befindet sich nun in 3, dessen Ansätze im Laufe des Versuches alle durch Abschmelzen entfernt wurden.

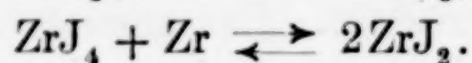
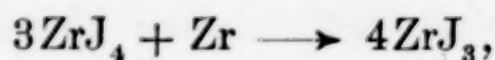
Mit einem gleichen Gerät und denselben Zirkon- und Jodmengen wurden diese Behandlungen wiederholt, jedoch wurde nun das ZrJ_4 nicht nach 3 gedampft, sondern mit dem Übermaß von Zirkon in 1 gelassen, wonach bei 12 abgeschmolzen wurde. Die zwei Kolben von gleichem Inhalt, von denen der eine ausschließlich ZrJ_4 enthielt, der andere eine gleich große Menge ZrJ_4 und überdies ein Übermaß von Zirkon, wurden in einem elektrischen Ofen auf 650°C erhitzt¹⁾. Bei dieser kurzzeitigen Erhitzung blähte sich der Kolben, der ausschließlich ZrJ_4 enthielt, bis zu seinem überdoppelten Durchmesser auf. Das entspricht den Dampfdruckmessungen von RAHLFS und FISCHER²⁾, nach denen der Dampfdruck von ZrJ_4 bereits bei 431°C 1 Atmosphäre erreicht. Der Kolben, der ZrJ_4 und ein Übermaß von Zirkon enthielt, wurde ganz flach gesaugt, so daß der Dampfdruck in ihm bei 650°C kleiner als 1 Atmosphäre war. Das Tetrajodid hatte also offenbar mit dem Übermaß von Zirkon unter Bildung niedrigeren Jodids reagiert. Es erschien nun noch erwünscht zu untersuchen, ob der Dampf über diesem Gemisch aus einem niedrigeren Jodid besteht, z. B. ZrJ_3 , oder aus ZrJ_4 , welches sich mit einem oder mehreren niedrigeren Jodiden im Gleichgewicht befindet. Wie aus folgendem hervorgeht, war letzteres der Fall.

In einen gleichen Apparat wie den in Abb. 1 gezeichneten wurden wieder 4 g Zirkon (in 1) und 4 g Jod (in 2) gebracht. Nach Wärmepumpen und Abschmelzen bei 8 und 9 wurde das ganze Gerät 15 Stunden auf 560°C erhitzt. Nach Abkühlung wurde bei 10 abgeschmolzen und das Gerät nochmals gepumpt. Raum 1 wurde nun in einem elektrischen Ofen erhitzt, 3 wurde auf Zimmertemperatur gehalten. Es war kein ZrJ_4 mehr im Gerät vorhanden,

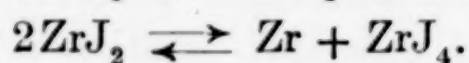
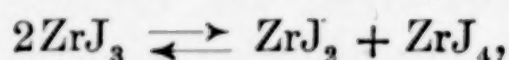
¹⁾ J. D. FAST, Foote-Prints Chemicals, Metals, Alloys, Ores 10 (1937), Nr. 2, S. 1.

²⁾ O. RAHLFS u. W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 211 (1933), 349.

denn bei einer Ofentemperatur von 250° C kondensierte kein Jodid in 3. Durch 2,5 stündige Erhitzung von 1 auf 550° C konnte jedoch in 3 eine beträchtliche Menge Jodid erhalten werden, und es zeigte sich, daß dieses Jodid ZrJ_4 war. Das Tetrajodid reagiert wahrscheinlich mit dem Übermaß von Zirkon nach den Gleichungen:



Der ZrJ_4 -Druck wird bei Anwesenheit eines Übermaßes von Zirkon wahrscheinlich bestimmt durch die Gleichgewichte:



Das Gemisch der niedrigeren Jodide reagiert heftig mit Wasser unter H_2 -Entwicklung.

C. Der Einfluß der niedrigeren Jodide auf den Präpariervorgang

In den früheren Veröffentlichungen dieser Reihe¹⁾ wurde die Bereitung duktilen Zirkons und Hafniums durch thermische Zersetzung der Tetrajodide beschrieben.

In diesem Präpariervorgang können die niedrigeren Jodide unter bestimmten Umständen ihr Bestehen offenbaren, wie aus den folgenden Versuchen hervorgehen möge.

1. In ein Gerät aus Pyrexglas mit eingeschmolzenen Wolframpolen, welches im Prinzip in gleicher Weise gebaut war wie das in der ersten Veröffentlichung dieser Reihe beschriebene, wurden 200 g Rohzirkon gebracht, welches durch Reduktion von ZrCl_4 gewonnen wurde. Der Kerndraht, der im weiteren Verlauf des Versuchs benutzt wurde, um das duktile Zirkon darauf abzuscheiden, war ein Wolframdraht von 40 Mikron. Das Gerät wurde mit einer Hochvakuumpumpe 2 Stunden gepumpt und dabei während 1 Stunde auf 550° C in einem elektrischen Ofen erhitzt. Das Gerät wurde abgeschmolzen, nachdem es wieder auf Zimmertemperatur gekühlt worden war. Der Druck betrug dabei etwa 10^{-6} mm. Mit dem Gerät war ein Seitenrohr verbunden, welches in der in Abb. 1 angegebenen Weise mit einem Raum in Verbindung stand, in welchem sich eine Stahlkugel befand, und mit einem weiteren Raum (vorübergehend mit einer dünnen Glaszwischenwand abgeschlossen), welcher 12 g Jod enthielt. Dieses Jod wurde während des Pumpens auf Zimmertemperatur gehalten und erst in den Raum gebracht, in

¹⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, I. c.

welchem sich das Rohzirkon befand, nachdem dieses auf Zimmertemperatur gekühlt worden war. Eine Stunde lang wurde das Gerät auf 110°C erhitzt. Nach dieser Zeit war kein freies Jod mehr im Gerät vorhanden. Das gebildete Jodid hatte sich auf der Glaswand abgesetzt und war an seiner Farbe (rotbraun) sofort als ZrJ_4 zu erkennen. Das Gerät wurde nun wieder in einem elektrischen Ofen erhitzt. Bei einer Ofentemperatur von 100°C erwies es sich noch nicht als möglich, den Draht anwachsen zu lassen, obwohl dies bei verschiedenen Drahttemperaturen versucht wurde.

Bei einer Ofentemperatur von 150°C fing der Draht langsam an anzuwachsen. Bei weiter steigender Ofentemperatur wurde die Anwuchsgeschwindigkeit allmählich größer. Die Temperatur wurde bis 250°C erhöht und im weiteren Verlauf des Versuches auf diesem Wert gehalten. Die Drahttemperatur wurde dauernd auf 1300°C gehalten. In 30 Stunden wuchs der Drahtstrom von etwa $\frac{1}{4}\text{ A}$ bis 185 A an. Nach dem Versuch war im Gerät noch sehr viel ZrJ_4 vorhanden, das sich in einer dicken Schicht im kältesten Teil des Gerätes abgesetzt hatte. Der erhaltene Zirkonstab wog 161 g.

2. Der unter 1. beschriebene Versuch wurde wiederholt, doch wurde das Jod nicht bei 110°C an das Zirkon gebunden, sondern bei 560° , auf welche Temperatur das Gerät während einer Stunde in einem elektrischen Ofen erhitzt wurde. Nach dieser Erhitzung wurde die Ofentemperatur auf 200°C herabgesetzt und fingen die Anwuchsversuche an. Der Draht wuchs jedoch nicht an (Drahttemperatur 1300°C). Man konnte auch sehen, daß in der Lampe kein ZrJ_4 vorhanden war. Auch bei einer Ofentemperatur von 250° , 300° und 350°C wuchs der Draht nicht an. Erst bei 430°C fing der Drahtstrom an zuzunehmen (Drahttemperatur noch immer 1300°C). Die Ofentemperatur wurde auf 450°C gebracht und im weiteren Verlauf des Versuches auf diesem Wert gehalten. In 30 Stunden stieg der Drahtstrom bis 170 A. Nach dem Versuch war im Gerät kein ZrJ_4 vorhanden. Der Zirkonstab, der bei diesem Versuch erhalten wurde, wog 144 g.

3. Es wurde wiederum ein Versuch mit einem gleichen Gerät vorgenommen, wie es bei den ersten beiden Versuchen benutzt wurde, wobei auch wieder von 200 g Rohzirkon und 12 g Jod ausgegangen wurde. Diesmal wurde das Gerät jedoch während einer Stunde ohne Erhitzung gepumpt. Nach Abschmelzen und Eindampfen des Jods wurde es im elektrischen Ofen erhitzt. Bei 200°C kam die Bindung zwischen dem Zirkon und dem Jod unter Bildung einer Feuer-

erscheinung zustande, d. h. bei einer höheren Temperatur als bei Versuch 1, wo das Zirkon vorher in einem Hochvakuum auf 550°C erhitzt worden war.

Die Temperatur wurde auf 250°C erhöht und 10 Minuten auf diesem Wert gehalten. Nach dieser Erhitzung wurde die Lampe gekühlt und untersucht. Es war kein freies Jod mehr in der Lampe vorhanden. Das gebildete ZrJ_4 bedeckte einen Teil der Glaswand mit einer rotbraunen Schicht. Danach wurde das Gerät während 10 Minuten auf 400°C erhitzt. Nach dieser Erhitzung wurde die Lampe wieder gekühlt und untersucht. Es war keine Spur ZrJ_4 mehr im Gerät vorhanden. Einige Stücke Rohzirkon hatten eine blauschwarze Farbe angenommen und waren wahrscheinlich mit einer Schicht niedrigeren Jodids bedeckt (die meisten Stücke hatten ihre normale Farbe behalten).

Bei einer Ofentemperatur von 250°C wurde versucht, den Wolframkerndraht von 40 Mikron anwachsen zu lassen. Es war jedoch kein Anwuchs zu erzielen, obschon der Kerndraht während 2 Stunden auf 1300°C erhitzt wurde. Die Ofentemperatur wurde deshalb langsam erhöht, während der Kerndraht fortwährend auf 1300°C gehalten wurde. Bei einer Ofentemperatur von 310°C fing der Draht an anzuwachsen. Der Ofen wurde nun wieder rasch gekühlt, wodurch die Temperatur bereits auf 250°C gesunken war, als der Drahtstrom einen Wert von 2,5 A erreicht hatte. Trotz dieser Abnahme der Ofentemperatur auf einen Wert, bei welchem erst kein Anwuchs eintrat, wuchs der Draht weiter. Der Ofen wurde im weiteren Verlauf des Versuches auf 250°C gehalten. Der Draht wuchs anfangs beträchtlich langsamer als der Draht von Versuch 1, wo der Ofen gleichfalls auf 250°C gehalten, das Gerät jedoch nicht vorher auf 400°C erhitzt wurde. Langsam wurde jedoch mehr ZrJ_4 gebildet und vollzog sich das Anwachsen rascher, und von etwa 20 A an war die Anwuchsgeschwindigkeit praktisch gleich der von Versuch 1. Bei einem Drahtstrom von 30 A hatte sich bereits eine Schicht Tetrajodid auf der kältesten Stelle der Glaswand abgesetzt und diese Menge wurde allmählich größer. In 30 Stunden wuchs der Drahtstrom bis 180 A an. Der gebildete Zirkonstab wog 158 g.

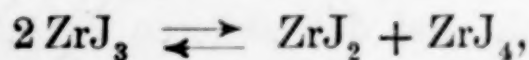
4. Bei diesem Versuch wurde, ebenso wie bei Versuch 2, das Jod bei 560°C an das Zirkon gebunden. Sobald jedoch der Drahtstrom (nach dem Erreichen einer Ofentemperatur von 430°C) anfang zuzunehmen, wurde der Ofen durch Unterbrechung des Ofenstromes und Einblasen kalter Luft gekühlt. Schon nach 20 Minuten hatte

die Temperatur bis 300° C abgenommen. Der Drahtstrom war in dieser Zeit auf 3,4 A gestiegen. Das weitere Anwachsen des Drahtes erfolgte anfangs sehr langsam, kam aber nicht zum Stillstand. Allmählich wurde die Anwuchsgeschwindigkeit größer, und bei einem Drahtstrom von 25 A war sie etwa gleich der von Versuch 1 geworden. Die Ofentemperatur wurde im weiteren Verlauf des Versuches auf 250° C gehalten. Nach 30 Stunden war der Drahtstrom auf 180 A gestiegen. Der gebildete Zirkonstab wog 156 g. Nach dem Versuch war viel ZrJ_4 in der Lampe vorhanden.

D. Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus den beschriebenen Anwuchsversuchen geht hervor, daß bereits bei einer Ofentemperatur von höchstens 150° C die Dampfspannung von ZrJ_4 groß genug ist, um eine Zirkonabscheidung auf einem Kerndraht zu erhalten, der auf eine Temperatur von beispielsweise 1300° C erhitzt wird. Bei steigender Ofentemperatur steigt die Anwuchsgeschwindigkeit und erreicht in der Nähe von 250° C einen sehr hohen Wert.

Aus den Versuchen geht jedoch hervor, daß es nicht möglich ist, Zirkonanwuchs bei einer Ofentemperatur von 250° C oder weniger zu erzielen, wenn das Präpariergerät vorher auf hohe Temperatur erhitzt wird. Diese Erscheinung tritt sowohl nach vorheriger Erhitzung während einer Stunde auf 560° C auf, wie nach Erhitzung während 10 Minuten auf 400° C. In beiden Fällen ist nach der vorherigen Erhitzung alles ZrJ_4 verschwunden. Während jedoch der Kerndraht in einer auf 560° C erhitzten Lampe erst bei einer Ofentemperatur von 430° C anzuwachsen beginnt und nicht bei niedrigeren Temperaturen, fängt das Anwachsen in einer auf 400° C erhitzten Lampe bereits bei einer Ofentemperatur von 310° C an. Diese Erscheinung wurde nicht einmal, sondern mehrmals festgestellt. Die nächstliegende Erklärung erscheint uns die Annahme, daß das ZrJ_4 bei 400° C zu ZrJ_3 reduziert wurde, dagegen bei 560° C zu ZrJ_2 . Der Dampfdruck von ZrJ_4 über ZrJ_3 nach der Gleichung



ist offenbar bei 310° C bereits groß genug, um einen Anwuchs zu erhalten, während der Dampfdruck von ZrJ_4 über ZrJ_2 nach der Gleichung



erst bei 430° C groß genug ist.

Diese Temperaturen entsprechen etwa den von YOUNG¹⁾ angegebenen Minimaltemperaturen für die Zersetzung von ZrBr_3 und ZrBr_2 (vgl. die Einleitung). Hat der Anwuchs in den Geräten einmal angefangen, so kann man die Ofentemperatur ohne Schwierigkeiten auf 250°C oder weniger sinken lassen, ohne daß der Anwuchs wieder aufhört, da dann fortwährend Jod am glühenden Draht frei wird, welches sich z. B. bei 400°C mit dem Übermaß von Zirkon zu ZrJ_3 verbindet und z. B. bei 250°C zu ZrJ_4 . Im letzteren Falle wird also das ZrJ_4 , welches bei der vorherigen Erhitzung auf hohe Temperatur verschwunden war, wieder langsam über das am anwachsenden Draht frei werdende Jod während des Anwuchsvorganges zurückgebildet (vgl. die Versuche 3 und 4).

Aus den Versuchen geht hervor, daß ZrJ_4 bei 250°C noch nicht oder nur äußerst langsam durch das Übermaß von Zirkon reduziert wird, dagegen bei 400°C schon sehr rasch.

E. Einfluß der Ofentemperatur auf die Anwuchsgeschwindigkeit

Es wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen die Ofentemperatur jeweils auf einem anderen, jedoch während des Versuches konstanten Wert gehalten wurde. Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse wurde bei all diesen Versuchen Rohzirkon ein und derselben ZrCl_4 -Reduktion verwendet. Die Menge des Zirkons war bei jedem Versuch größer als bei den unter C. beschriebenen Versuchen und betrug 250 g. Die Menge Jod war die gleiche, nämlich 12 g. Die Anwuchszeit war bei diesen Versuchen 30 Stunden, der Kerndraht ein Wolframdraht von 40 Mikron Dicke und etwa 80 cm Länge. Alle Lampen dieser Versuchsreihe wurden während einer Stunde kalt gepumpt. Die Drahttemperatur wurde bei allen auf 1300°C gehalten. In Tabelle 1 ist eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Versuche gegeben. Die erste Spalte enthält die Ofentemperaturen. Hierzu ist zu bemerken, daß bei den ersten beiden Versuchen der Ofen zunächst 15 Minuten auf 200°C erhitzt wurde, um die Reaktion zwischen dem Jod und dem Zirkon zustande zu bringen. Danach wurde der Ofen auf 100 bzw. 150°C gekühlt, und erst dann wurde der Kerndraht erhitzt. Bei den anderen Versuchen wurde der Ofen sofort auf die gewünschte Temperatur gebracht. In der zweiten Spalte ist der Endstrom der gebildeten Stäbe angegeben, in der dritten das Endgewicht in Gramm und in der vierten der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes. $\left(\frac{\varrho_{100} - \varrho_0}{100 \varrho_0} \right)$.

¹⁾ R. C. YOUNG, l. c.

Tabelle 1

| Ofentemperatur ° C | Endstrom A | Gewicht g | Temp.-Koeff. × 10 ⁵ |
|-----------------------|---------------|--------------|-----------------------------------|
| 100 | — | 0 | — |
| 150 | 32 | 11 | 420 |
| 200 | 86 | 48 | 434 |
| 250 | 210 | 178 | 453 |
| 300 | 225 | 190 | 441 |
| 350 | 222 | 188 | 444 |
| 400 | 210 | 179 | 443 |
| 450 | 190 | 163 | 445 |
| 500 | 160 | 136 | 443 |

Abb. 2 gibt eine graphische Darstellung des Stabgewichts als Funktion der Ofentemperatur. Aus der Abbildung ist zu sehen, daß die Anwuchsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur bis 250° C rasch zunimmt. In der Nähe von 250° C zeigt die Kurve jedoch einen Wendepunkt, und bei etwa 300° C wird die maximale Anwuchsgeschwindigkeit erreicht. Bei weiter steigender Temperatur sinkt die Anwuchsgeschwindigkeit wieder. Schon bei etwa 250° C beginnt also die Reaktion zwischen ZrJ_4 und dem Übermaß von Zirkon ihren Einfluß geltend zu machen.

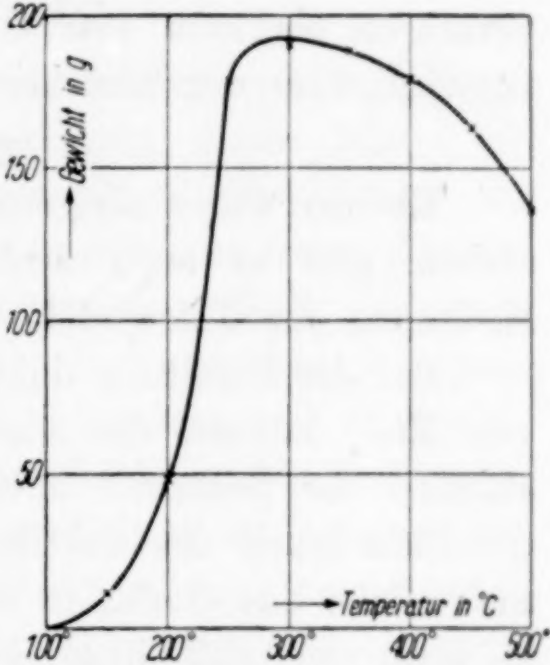


Abb. 2. Bildungsgeschwindigkeit des duktilen Zirkons als Funktion der Ofentemperatur

Nach dem Versuch war in den auf 400° C oder höhere Temperaturen erhitzten Lampen kein ZrJ_4 vorhanden. In der auf 350° C erhitzten Lampe war eine kleine Menge ZrJ_4 vorhanden, in der 300° C-Lampe schon mehr, und in den auf niedrigere Temperaturen erhitzten Lampen waren nach dem Versuch große Mengen ZrJ_4 vorhanden.

F. Dampfdrücke

Aus Dampfdruckmessungen fanden RAHLFS und FISCHER ¹⁾ für ZrJ_4 folgende Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks:

$$\log p \text{ (mm)} = - \frac{29 \cdot 500}{4,57 T} + 12,05.$$

Man berechnet hieraus die in Tabelle 2 erwähnten Dampfdrücke.

Man sieht, daß der Dampfdruck bei 100° C kleiner als 10⁻⁵ mm ist. Es ist nicht verwunderlich, daß bei dieser Temperatur noch kein merklicher Anwuchs erzielt wurde. Aus Tabelle 1 und Abb. 1

¹⁾ O. RAHLFS u. W. FISCHER, l. c.

Tabelle 2

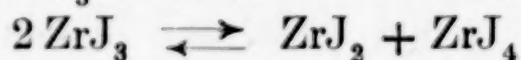
| Dampfdrücke von ZrJ_4 | | | |
|--------------------------------|--------------------|----------------|----------------------|
| Temperatur ° C | Druck mm | Temperatur ° C | Druck mm |
| 100 | 5×10^{-6} | 200 | $2,5 \times 10^{-3}$ |
| 150 | 6×10^{-4} | 250 | 0,5 |

sieht man, daß bei 250° C bereits fast die maximale Anwuchsgeschwindigkeit erreicht ist. Das macht es wahrscheinlich, daß bei keiner einzigen der erwähnten Ofentemperaturen der ZrJ_4 -Druck in den Präparierlampen bis weit über 0,5 mm steigt. Bei Temperaturen oberhalb 400° C sinkt offenbar der Gleichgewichtsdruck von ZrJ_4 über den niedrigeren Jodiden bis beträchtlich unter 0,5 mm.

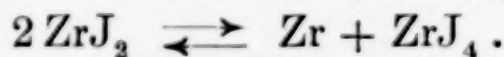
Zusammenfassung

Ebenso wie niedrigere Chloride und Bromide von Zirkon bestehen, gibt es auch niedrigere Zirkonjodide. Diese werden bei Erhitzung des Tetrajodids mit einem Übermaß von Zirkon gebildet.

Bei der Bereitung duktilen Zirkons durch thermische Zersetzung von ZrJ_4 können die niedrigeren Jodide unter bestimmten Umständen ihr Bestehen offenbaren. Untersucht man die Bildungsgeschwindigkeit des duktilen Zirkons als Funktion der Temperatur, auf welche das Gerät, in dem der Vorgang stattfindet, erhitzt wird, so zeigt sich, daß diese Geschwindigkeit bis 250° C stark zunimmt. Oberhalb 300° C nimmt die Bildungsgeschwindigkeit mit steigender Ofentemperatur schließlich wieder ab, infolge der Reaktion zwischen ZrJ_4 und dem Übermaß von Zirkon (Abb. 2). Andere Versuche machen es sehr wahrscheinlich, daß ZrJ_4 bei 400° C mit Zirkon reagiert unter Bildung von ZrJ_3 , während bei 560° C ZrJ_2 gebildet wird; ferner, daß sich ZrJ_3 oberhalb 310° C zersetzt nach der Gleichung



und ZrJ_2 oberhalb 430° C nach der Gleichung



Infolge der Reaktion zwischen ZrJ_4 und dem Übermaß von Zirkon ist es nicht mehr möglich, bei einer Ofentemperatur von 250° C oder weniger in einer Präparierlampe, die vorher auf 400° C oder höher erhitzt wurde, einen Zirkonanwuchs zu erhalten.

Auch an dieser Stelle möchte der Verfasser Herrn Dr. J. H. DE BOER für das Interesse an dieser Arbeit danken.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1938.

Über Cyansäure. III.¹⁾

Das Schmelzsystem Cyansäure–Wasser

VON MARTIN LINHARD

Mit einer Abbildung im Text

Für die Zersetzung der Cyansäure in wäßriger Lösung kann man in Analogie mit den Additionsreaktionen dieser Säure mit Alkoholen, Aminen usw. als Zwischenprodukt Carbamidsäure annehmen, die nur in Form ihrer Salze bekannt ist, im freien Zustand aber sehr rasch in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt. Gelegentlich von Versuchen der Reindarstellung von Cyansäure (I) konnte ich feststellen, daß die Annahme, flüssige Cyansäure sei, wenigstens nach längerem Stehen, infolge ihrer großen Reaktionsfähigkeit gegen Wasser frei von Feuchtigkeit, nicht gerechtfertigt ist, sondern daß Cyansäure–Wasser-Gemische bei genügender Kühlung sehr wohl haltbar sind. Es lag nun die Frage nahe, ob solche Lösungen beständig sind, weil Cyansäure und Wasser erst bei höherer Temperatur miteinander reagieren oder ob sie Carbamidsäure enthalten, die ihrerseits erst beim Anwärmen zerfällt. Eine Untersuchung des Schmelzsystems konnte für die Entscheidung dieser Frage vielleicht Anhaltspunkte liefern.

Cyansäure

Sie wurde aus Cyanursäure dargestellt und durch mehrfache Vakuumdestillation mit Phosphorpentoxyd gereinigt, wie in der I. Mitteilung beschrieben. Da jedoch zu dieser Zeit das Verfahren zur Abtrennung der Blausäure mit Silberoxyd noch nicht gefunden war, enthielt sie 0,36 Gew.-% Cyanwasserstoff, der nach I mit Silbernitrat titriert wurde.

Apparatur

Die Apparatur war, abgesehen vom Thermometer, im wesentlichen die BECKMANN'sche Anordnung für kryoskopische Messungen.

¹⁾ I. Mitteilung (Der Dampfdruck flüssiger Cyansäure): Z. anorg. allg. Chem. 236 (1938), 200, in folgendem mit I bezeichnet. II.: Liebigs Ann. Chem. (1938) im Druck.

Das Lösegefäß mit flachem Boden war so lang, daß ein in ganze Grade geteiltes Penthanthermometer gerade bis zum Boden reichte, wenn sein oberes Ende in dem Verschlußgummistopfen steckte. Durch eine zweite Bohrung des Stopfens konnten mittels einer 10 cm³-Bürette, deren verlängertes Auslaufrohr bis fast zum Flüssigkeitsspiegel reichte, bestimmte Mengen Wasser zur Cyansäure gegeben werden. Der untere Teil des Lösegefäßes trug ein wenig weiteres Schutzrohr, das immer bis zur gleichen Höhe in Äther tauchte, der bis etwa - 70° mit fester Kohlensäure, zur Erreichung tieferer Temperaturen mit flüssiger Luft (Kupferspirale) gekühlt wurde. Alkoholzusatz zur Kühlflüssigkeit erhöhte die Löslichkeit des Eises und erlaubte so auch bei sehr tiefen Temperaturen die ungestörte Beobachtung der Ausscheidungsvorgänge durch das nicht versilberte Dewargefäß. Der Durchmischung der Lösung diente der übliche elektromagnetische Platin-Iridiumrührer mit emailliertem Eisenring.

Handhabung

Durch den mehrfach durchbohrten Verschlußstopfen wurde das Lösegefäß mit sorgfältig getrocknetem Stickstoff ausgespült, gekühlt und mittels einer ebenso behandelten Pipette 5 bzw. 10 cm³ Cyansäure eingemessen.

Da sich Cyansäure wegen ihrer Unbeständigkeit bei Zimmertemperatur nicht wägen läßt, wurde das Gewicht der eingemessenen Mengen in der Weise ermittelt, daß man unter Verwendung der gleichen Pipetten und unter denselben Bedingungen wie bei den Gefrierpunktmessungen Cyansäure unter Rührung in eisgekühlte, doppelt normale Lauge einfließen ließ und den Laugenüberschuß mit Salzsäure und Phenolphthalein zurücktitrierte.

| | | | |
|--------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| 10 cm ³ HNCO, | 295,0 cm ³ n/1-NaOH, | 19,7 cm ³ n/1-HCl = | 11,84 g HNCO |
| 5 „ „ | 147,2 „ „ | 9,1 „ „ | = 5,94 g HNCO. |

Nach der Bestimmung des Erstarrungspunktes der reinen Cyansäure tropfte man unter lebhaftem Rühren direkt in die Flüssigkeit passende Mengen Wasser. Das Eis scheidet sich hierbei so fein verteilt aus, daß es sich rasch wieder löst. Anzeichen von Zersetzung der Cyansäure beim Eintropfen waren nie zu beobachten. Herunterlaufen des Wassers am Thermometer oder an der Gefäßwand war allerdings zu vermeiden, denn dann gebildetes kompaktes Eis löst sich sehr langsam.

Zur Ermittlung der Gefrierpunkte der Mischungen wurde zunächst durch starke Unterkühlung eine Kristallisation erzielt und als Ausscheidungspunkt die Temperatur angesehen, bei der sich wenige, beim Anwärmen übriggebliebene Kristallfitter bei sehr langsamer Temperaturerhöhung bzw. -erniedrigung verminderten oder

vermehrten. Je 3—4 Wiederholungen der Messungen ergaben Übereinstimmung auf $0,5-1^{\circ}$.

Die Thermometerablesungen bedurften wegen des herausragenden Fadens einer beträchtlichen Korrektur. Zu ihrer Festlegung wurden die $20-30^{\circ}$ auseinanderliegenden Gefrierpunkte einer Reihe sorgfältig gereinigter Flüssigkeiten unter denselben Bedingungen wie jene der Cyansäure-Wasser-Gemische aufgenommen. Die Abweichungen betrugen bei Wasser $4,0^{\circ}$, Tetrachlorkohlenstoff $7,5^{\circ}$, Pyridin $8,2^{\circ}$, Chloroform $9,0^{\circ}$, Azeton $7,5^{\circ}$, Schwefelkohlenstoff $6,0^{\circ}$. Sie sind kleiner bei den extremen Temperaturen, weil hier entweder die Temperaturdifferenz zwischen Faden und Flüssigkeit oder die Fadlänge klein ist, liegen aber bei graphischer Auftragung alle sehr gut auf einer glatten Kurve, die die Interpolation mit $\frac{1}{10}-\frac{2}{10}^{\circ}$ Sicherheit erlaubt.

Die Ausscheidungen

Reine Cyansäure bildet aus der leicht beweglichen Flüssigkeit nach geringer Unterkühlung von $1-2^{\circ}$ große, klare Kristalle. Geringe Mengen Wasser bewirken jedoch schon starke Unterkühlungen bis etwa 10° . Aus diesen Lösungen kristallisiert die Cyansäure in feinen seidenglänzenden Nadeln, die sich beim Anwärmen rasch lösen und so den Gleichgewichtspunkt leicht zu erfassen gestatten.

Viel weniger schön erfolgt bei tiefer Temperatur die Ausscheidung des Wassers. Es erscheint aus der viskos werdenden Lösung zunächst kolloidal als milchige Trübung, die erst nach längerem Rühren in flockige Aggregate kleinster Kriställchen und schließlich in sehr kleine Einzelkriställchen übergeht. Entsprechend dieser langsamen Ausscheidung geht auch das Thermometer bei ihrem Beginn nicht wie bei der Cyansäure rasch auf den Gefrierpunkt zurück. Da die Wiederauflösung in der Nähe des Gleichgewichtspunktes ebenfalls nur langsam erfolgt, ist seine sichere Erfassung bei diesen Lösungen wesentlich schwieriger und erforderte einige Stunden. Es gelang aber auch hier seine Temperatur auf 1° genau festzulegen. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Kristallisations- und Lösungsgeschwindigkeit des Eises kontinuierlich, obwohl es auch noch aus Lösungen bis etwa 50 Mol-% Wasser zunächst kolloidal auftritt.

Bei dem Versuch mit 62,8 Mol-% Cyansäure (Tabelle 1) konnte beim langsamen Weiterkühlen nach der Ausscheidung des Wassers der Punkt der eutektischen Kristallisation sowohl am Erscheinen von Cyansäurekristallen wie an dem Ansteigen und Stehenbleiben des Thermometers gut erkannt werden.

Haltbarkeit der Lösungen

Wie reine Cyansäure unter Kohlensäurekühlung monatelang ohne Anzeichen von Zersetzung haltbar ist, so erweist sie sich auch gegenüber Wasser bei genügend tiefer Temperatur als durchaus beständig. Zwei Reaktionen könnten eintreten: Polymerisation zu Cyamelid, das in Cyansäure unlöslich ist oder Reaktion mit dem Wasser unter Freiwerden von Kohlendioxyd. Eine bei -80° wassergesättigte Cyansäurelösung (38 Mol-% Wasser) zeigte jedoch beim Aufbewahren bei dieser Temperatur im Vakuum nach 8 Tagen

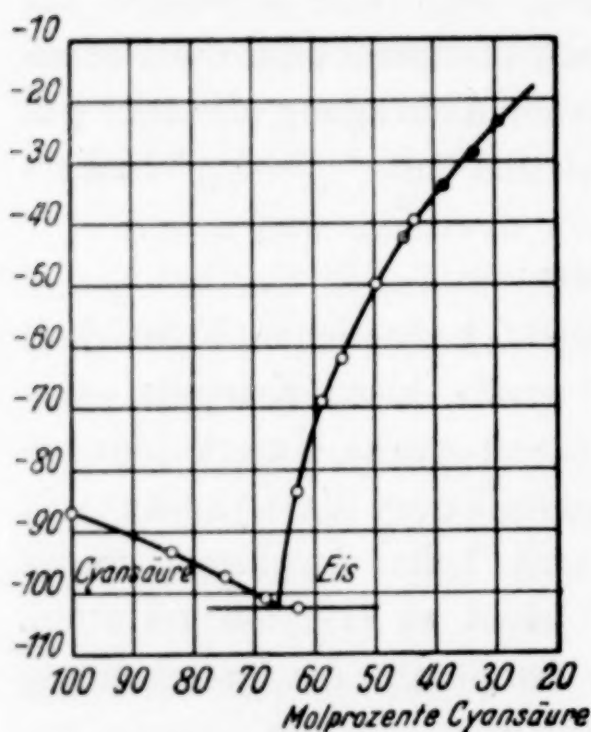


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems Cyansäure-Wasser

weder Ausscheidung noch Druckanstieg. Auch bei der Gefrierpunktsbestimmung der 43,2%igen Lösung der Serie I war keinerlei Ausscheidung zu bemerken, obwohl die vorhergehenden Messungen an der gleichen Probe sich über drei ganze Tage erstreckten. Einen weiteren Beweis dafür, daß hier nicht schon langsame Zersetzung eingetreten war, liefert die Tatsache, daß die Anfangspunkte der Serie II, die sich mit den Endpunkten der Serie I überschneiden, sich ohne merkliche Abweichungen in die Löslichkeitskurve (Abb. 1) einfügen, obwohl also hier 3 Tage alte, dort ganz frisch bereitete Lösungen zur Messung kamen¹⁾.

Über etwa -20° scheiden jedoch wäßrige Cyansäurelösungen nach wenigen Viertelstunden langsam, bei höherer Temperatur entsprechend früher und rascher, eine feine Trübung von Cyamelid aus, so daß die Aufnahme der Gefrierpunkte von Lösungen mit mehr als 70 Mol-% Wasser nicht möglich war. Bei solch konzentrierten Lösungen scheint diese Polymerisation die Hauptreaktion zu sein,

¹⁾ Es ist bezeichnend für unsere mangelhafte Kenntnis der Eigenschaften der Cyansäure, die schon vor mehr als 100 Jahren von LIEBIG und WÖHLER (1830) im freien Zustande dargestellt und seitdem in zahlreichen Untersuchungen als Reagens benutzt wurde, daß in modernen Lehrbüchern der anorganischen wie der organischen Chemie Sätze stehen wie „Die freie Cyansäure, HNCN , ist nur in Lösung bekannt“ (W. HÜCKEL, Anorganische Chemie, Leipzig 1936) oder „Cyansäure, eine sehr flüchtige, ätzende, höchst unbeständige Flüssigkeit, die nur in der Kälte kurze Zeit haltbar ist“ (P. KARRER, Lehrbuch der organischen Chemie, 5. Auflage, 1937.)

denn Gasentwicklung infolge Einwirkung des Wassers war nicht zu beobachten.

Die folgende Tabelle 1 enthält die gemessenen Ausscheidungspunkte und zugehörigen Bodenkörper. Verwendet wurden in

Serie I 11,84 g = 0,275 Mol HNCO

Serie II 5,94 g = 0,138 Mol HNCO.

Tabelle 1

| Nr. | Serie | H ₂ O cm ³ | HNCO Mol-% | Gefrierpunkt (korr.) | Bodenkörper |
|-----|-------|----------------------------------|------------|----------------------|-------------------------|
| 1 | I | 0,00 | 100,0 | — 86,8 | HNCO |
| 2 | I | 0,97 | 83,6 | — 93,2 | " |
| 3 | I | 1,65 | 74,9 | — 97,2 | " |
| 4 | I | 2,33 | 68,1 | — 101,0 | " |
| 5 | I | 2,93 | 62,8 | — 83,6 | H ₂ O |
| 6 | | | | — 102,5 | HNCO + H ₂ O |
| 7 | I | 3,52 | 58,5 | — 68,8 | H ₂ O |
| 8 | I | 4,00 | 55,3 | — 62,0 | " |
| 9 | I | 5,00 | 49,8 | — 50,0 | " |
| 10 | II | 3,05 | 45,0 | — 42,2 | " |
| 11 | I | 6,52 | 43,2 | — 39,6 | " |
| 12 | II | 4,00 | 38,3 | — 33,9 | " |
| 13 | II | 5,00 | 33,3 | — 28,7 | " |
| 14 | II | 6,00 | 29,3 | — 23,5 | " |

Das Schmelzpunktsdiagramm, Abb. 1, zeigt einen eutektischen Punkt und zwei Ausscheidungslinien, deren glatter Verlauf wie die als Bodenkörper zugehörigen Kristallarten keinen Anhaltspunkt für das Auftreten von Verbindungen geben. Der Schmelzpunkt der reinen Cyansäure — 86,8° dürfte wegen der Gegenwart von 0,57 Mol-% Blausäure und eventuell Spuren Wasser um einige Zehntel bis 1 Grad zu niedrig sein und gleiches für den bei — 102,5° gefundenen kryohydratischen Punkt mit 67 Mol-% Cyansäure gelten, in dem also der Schmelzpunkt des Wassers um mehr als 100° erniedrigt ist.

Da ferner als erstes Zersetzungsprodukt dieser Lösungen, die deutlich nach Cyansäure riechen, Cyamelid, also ein Polymerisationsprodukt der Cyansäure auftritt, existiert darin die Carbamidsäure keinesfalls als stabile Verbindung, sondern höchstens in geringer Menge als Bestandteil eines Anlagerungsgleichgewichtes von Wasser und Cyansäure, das sehr weit auf Seiten der Dissoziationsprodukte liegt. Wahrscheinlich ist dagegen, daß die Carbamidsäure, falls sie als Zwischenprodukt der Cyansäurezersetzung überhaupt auftritt, sofort nach ihrer Bildung praktisch vollständig in Kohlendioxyd und Ammoniak zerfällt, wie es FAURHOLT¹⁾ für Zimmertemperatur bis 0° bei dem Freisetzen aus ihren Salzen gefunden hat.

¹⁾ C. FAURHOLT, Z. anorg. allg. Chem. 120 (1922), 96.

Zusammenfassung

Die Beständigkeit von Cyansäure–Wasser-Gemischen bei genügend tiefer Temperatur wird aufgezeigt.

Im System Cyansäure–Wasser werden im Bereich von 30 bis 100 Mol-% Cyansäure Ausscheidungstemperaturen gemessen.

Der Schmelzpunkt der Cyansäure liegt bei -86° . Das thermische Diagramm zeigt ferner einen kryohydratischen Punkt bei -102° und 67 Mol-% Cyansäure und zwei glatte Ausscheidungslinien für Cyansäure und Wasser.

Für das Auftreten von Hydraten oder Carbamidsäure ergeben die Kurven und Bodenkörper keine Anhaltspunkte.

Dem Direktor des Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. L. BIRCKENBACH, möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung von Institutsmitteln aufrichtig danken.

Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie.

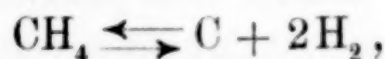
Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1938.

Karbidstudien mit der Methanaufbaumethode. II.

Von RUDOLF SCHENCK und KURT MEYER

Mit 9 Abbildungen im Text

In einer Arbeit von R. SCHENCK, FR. KURZEN und H. WESSELKOCK¹⁾ wurde gezeigt, daß sich die Kohlung der Metalle Eisen, Chrom, Wolfram und Molybdän durch Methan mit Gleichgewichtsstudien verbinden läßt. Die systematische fraktionierte Kohlung mit Methan gestattet die Aufnahme von Isothermen, aus denen sich die Abhängigkeit der Methan-Wasserstoffgleichgewichte vom Kohlenstoffgehalt der festen Bodenphasen sowie deren Zusammensetzung ergibt. Solche Isothermen unterrichten über die Zahl und die Art (Verbindungen oder Mischkristalle) der Karbidphasen. Die Größe der Affinität des Kohlenstoffs zu den Metallen errechnet sich aus dem Vergleich der Lagen der CH_4/H_2 -Gleichgewichte über den karbidischen Phasen mit der über elementaren Kohlenstoff



aus den Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{C_{\text{CH}_4}}{C^2_{\text{H}_2}}.$$

Es ist also eine ganze Reihe von Fragen, auf welche uns die Methode der isothermen Kohlung der Metalle durch Methan Antwort erteilt, und zwar in Temperaturgebieten, in denen die Aufnahme von Zustandsdiagrammen mit Hilfe der thermischen Analyse zumindest nicht ganz einfach ist.

In einer weiteren Arbeit²⁾ konnten die gleichen Verfasser den Beweis erbringen, daß sich die Methode auch bei komplizierteren Systemen und bei Gegenwart fremder Zusätze bewährt. Sie stellt also ein sehr brauchbares Forschungshilfsmittel dar, welches wir in

¹⁾ R. SCHENCK, FR. KURZEN u. H. WESSELKOCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 203 (1931), 159/187.

²⁾ R. SCHENCK, FR. KURZEN u. H. WESSELKOCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 273/288.

den letzten Jahren auch benutzt haben, um die Festigkeit des Kohlenstoffs in Legierungssystemen, aus zwei Metallen und Kohlenstoff bestehend, kennenzulernen^{1, 2, 3)}.

Die Ergebnisse unserer umfangreichen systematischen Studien sollen nun veröffentlicht werden. Ehe das geschehen kann, haben wir aber noch über das Verhalten einer wichtigen Legierungskomponente, welche in den Stählen eine Rolle spielt, zu berichten. Es ist das das Mangan, über dessen Verhalten zum Kohlenstoff Arbeiten von A. STADELER⁴⁾, von K. KIDO⁵⁾ und von R. VOGEL und W. DÖRING⁶⁾ vorliegen. Alle diese Forscher haben sich bemüht, Zustandsschaubilder des Systems Mn–C aufzustellen, die allerdings in wesentlichen Stücken voneinander abweichen. Erwähnt sei in diesem Zusammenhange auch die Untersuchung von S. HILPERT und J. PANNESCU⁷⁾.

Unsere Legierungsstudien mit der Methanmethode machten es unbedingt erforderlich, nachzuprüfen, was dieses Verfahren an Erkenntnissen über das Zustandsdiagramm Mn–C liefert. Ihre Eigenart zwang uns allerdings, das Temperaturintervall, in dem wir untersuchten, auf 700–970° C zu beschränken.

Das System Mangan–Kohlenstoff

Unsere Arbeitsweise schloß sich ganz an unsere früheren Untersuchungen aus der Universität Münster (vgl. SCHENCK, KURZEN und WESSELKOCK) an. Zu berichten ist nur über die Darstellung des reinen Mangans, welches wir durch Destillation von feingepulvertem Goldschmidt-Mangan im Hochvakuum bei 1350° C gewannen. Einige Erfahrungen darüber hatten wir bei unseren Studien über das System Mangan–Stickstoff [(R. SCHENCK und AUG. KORTENGRÄBER⁸⁾] sammeln können. Die damals benutzte Apparatur brauchte nur in

¹⁾ OTTO RUETZ, Dissertation Münster 1936.

²⁾ R. SCHENCK, N. G. SCHMAHL u. O. RUETZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936), 569.

³⁾ R. SCHENCK, N. G. SCHMAHL u. K. MEYER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937), 524–525.

⁴⁾ A. STADELER, Metallurgie **5** (1908), 260/67 u. 281/88.

⁵⁾ K. KIDO, Sci. Rep. Tôhoko Imp. Univ. Ser. 1 **9** (1920), 305/10.

⁶⁾ R. VOGEL u. WERNER DÖRING, Arch. Eisenhüttenwes. **9**, Heft 5 (1935 bis 1936), 247/248.

⁷⁾ L. HILPERT u. J. PANNESCU, Ber. **46** (1913), 3479.

⁸⁾ R. SCHENCK u. A. KORTENGRÄBER, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1933), 275–276.

einigen Kleinigkeiten verbessert zu werden, um die Bildung eines kompakten, reaktionsfähigen, aber nicht pyrophoren Metalldestillates zu gewährleisten. Wesentlich ist, daß die Temperatur des Kühlwassers der Nickelschleife, an welcher das Metall sich niederschlägt, nicht unter 45°C sinkt. Wird es zu kühl, entsteht sehr fein verteiltes Metall, welches sofort verbrennt, wenn es an die Luft kommt. Natürlich darf das Wasser auch nicht so warm werden, daß das Dichtungsmaterial an der Einführungsstelle der Kühlschlange in die Apparatur weich wird. Letzteres ließ sich vermeiden, wenn wir die gefährdete Stelle ständig mit kaltem Wasser berieselten. Es machte keine Schwierigkeiten, nach drei bis fünf Stunden 10—20 g reinen Manganmetalles zu erhalten. Die Destillationsgeschwindigkeit hängt von der Korngröße des Ausgangspräparates ab. Das destillierte Mangan ist hellgrau, glänzend und von stenglicher Struktur. An der Luft verändert es sich bei kurzem Verweilen nicht. Der Sicherheit halber aber haben wir die Präparate stets in hochevakuierten Gefäßen aufbewahrt.

Das Material ist vollkommen nickelfrei, nimmt also von der Kühlstelle, an der es sich niedergeschlagen hat, nichts auf. Beim Umfüllen und Abwägen kam es nur für ganz kurze Zeit mit der Luft in Berührung, so daß eine Veränderung nicht erfolgen konnte.

Von Gasen wurden für die Versuche Methan und Wasserstoff, für die Analyse außerdem noch reiner Sauerstoff benötigt. Wasserstoff und Sauerstoff erzeugten wir elektrolytisch an Nickelelektroden in 30% iger Kalilauge. Als Rohmethan benutzten wir ein von der Concordia-Bergbau AG. in Oberhausen geliefertes Gas. Durch Kondensation mit flüssiger Luft und doppelte fraktionierte Destillation wurde es gereinigt. Die Analyse ergab einen Reinheitsgrad von 99,85%.

Aus der Arbeit von R. VOGEL und W. DÖRING kann man entnehmen, mit welcher großen Schwierigkeiten die Durchführung der thermischen Analyse verbunden war. Größere Mengen von Mangankarbid (Mn_3C) zu erschmelzen und aufzubewahren, war nicht einfach; dazu kam die Einwirkung des heißen Manganmetalles auf das keramische Material der Tiegel und der Schutzrohre für die Thermoelemente.

All diese Fehlerquellen fallen bei unserer Methode weg: der Angriff des Mangans auf Aluminium- und Berylliumoxyd, das Material unserer Schiffchen, war bei den relativ niedrigen Temperaturen, bei denen wir arbeiteten, zu vernachlässigen. Isothermen

wurden bei 700°, 730°, 750°, 760°, 800°, 900°, 950 und 970° C aufgenommen. Pythagorasmasse haben wir nur für die Heizrohre verwendet, mit dem Manganmaterial aber kam sie nicht in Berührung. Auch Luft und Feuchtigkeit wurden während der Versuche von der Manganbeschickung peinlich ferngehalten. Die einzige Fehlerquelle bei den Temperaturen ist die oberhalb 900° C bemerkbar werdende Flüchtigkeit des Mangans.

Die durch sie bedingten Ungenauigkeiten kann man klein halten, wenn man die Meßdauer bei hohen Temperaturen so weit als möglich abkürzt. Nach quantitativer Vorkohlung bei etwa 800° C und nachfolgender Steigerung der Temperatur auf die gewünschte Lage lassen sich die Aufbauten von jedem beliebigen Kohlenstoffgehalt aus zu Ende führen und die Gasgleichgewichte an allen interessierenden Stellen exakt messen.

Alle Angaben über Methan/Wasserstoffgleichgewichte beziehen sich auf ein Gasgemisch von 760 mm Gesamtdruck.

In den folgenden Tabellen (1—8) ist das gesamte Beobachtungsmaterial niedergelegt. Seine Auswertung erfolgt am besten an Hand der graphischen Darstellung der einzelnen Beobachtungsreihen (vgl. Abb. 1—8).

Tabelle 1a (zu Abb. 1)

System: Reines Mn. Temperatur: 700° C. Schiffchen Al_2O_3 geschmolzen

| Nr. | Zusammensetzung des angegebenen Gases in % | | Koordinaten der Kurvenpunkte | | Ein- wirkungs- dauer in Tagen | Einwaage |
|-----|--|--------------|--|----------------------------|--|-----------------------|
| | CH_4 | H_2 | % CH_4 im Gleich- gewicht | % C im Boden- körper | | |
| 1 | 4,57 | 95,43 | 0,80 | 0,19 | 1 | 0,6019 g gepulvert |
| 2 | 10,20 | 89,80 | 0,89 | 0,59 | 1 | |
| 3 | 21,01 | 78,99 | 0,89 | 1,36 | 1 | |
| 4 | 15,96 | 84,04 | 0,70 | 2,88 | 2 | |
| 5 | 4,21 | 95,79 | 0,66 | 3,05 | 1 | |
| 6 | 3,86 | 96,14 | 0,73 | 3,19 | 2 | |
| 7 | 4,29 | 95,71 | 0,90 | 3,35 | 1 | |
| 8 | 4,00 | 96,00 | 1,30 | 3,47 | 1 | |
| 9 | 4,02 | 95,98 | 1,50 | 3,59 | 2 | |
| 10 | 100,00 | — | 3,00 | 5,45 | 2 | |
| 11 | 19,47 | 80,53 | 3,80 | 5,84 | 1 | |
| 12 | 20,46 | 79,54 | 5,70 | 6,38 | 2 | |
| 13 | 17,96 | 82,04 | 9,90 | 6,68 | 2 | |
| 14 | 25,84 | 74,16 | 14,50 | 7,06 | 2 | |
| 15 | 18,05 | 81,95 | 14,00 | 7,20 | 3 | |

Tabelle 1b (zu Abb. 1)

| Nr. | Zusammensetzung des aufgegebenen Gases in % | | Koordinaten der Kurvenpunkte | | Ein- wirkungs- dauer in Tagen | Einwaage |
|-----|---|----------------|--|----------------------------|--|---------------------|
| | CH ₄ | H ₂ | % CH ₄ im Gleich- gewicht | % C im Boden- körper | | |
| 1 | 5,88 | 94,12 | 0,81 | 0,10 | 1 | 1,2964 g kompakt |
| 2 | 9,42 | 90,58 | 0,90 | 0,29 | 1 | |
| 3 | 9,84 | 90,16 | 0,87 | 0,47 | 1 | |
| 4 | 9,44 | 90,56 | 0,80 | 0,69 | 2 | |
| 5 | 12,86 | 87,14 | 0,81 | 0,93 | 2 | |
| 6 | 100,00 | — | 0,72 | 2,21 | 1 | |
| 7 | 17,67 | 82,33 | 0,76 | 2,56 | 2 | |
| 8 | 8,90 | 91,10 | 0,70 | 2,74 | 1 | |
| 9 | 9,15 | 90,85 | 0,80 | 3,00 | 1 | |
| 10 | 20,89 | 79,11 | 1,25 | 3,29 | 2 | |
| 11 | 4,27 | 95,73 | 1,20 | 3,39 | 2 | |
| 12 | 100,00 | — | 2,00 | 4,62 | 2 | |
| 13 | 34,31 | 65,69 | 3,92 | 5,18 | 2 | |
| 14 | 18,06 | 81,94 | 4,00 | 5,45 | 2 | |
| 15 | 28,41 | 71,59 | 4,40 | 5,90 | 2 | |
| 16 | 31,87 | 68,13 | 8,10 | 6,60 | 3 | |

Tabelle 2a (zu Abb. 2)

System: Reines Mn. Temperatur: 730° C. Schiffchen Al₂O₃ geschmolzen

| | | | | | | |
|---|-------|-------|------|------|---|----------|
| 1 | 29,60 | 70,40 | 0,61 | 1,12 | 2 | 0,7283 g |
| 2 | 32,94 | 67,06 | 0,75 | 2,24 | 2 | |
| 3 | 34,05 | 65,95 | 0,80 | 3,34 | 2 | |
| 4 | 3,45 | 96,55 | 1,15 | 3,43 | 2 | |
| 5 | 4,41 | 95,59 | 1,12 | 3,56 | 2 | |

Tabelle 2b (zu Abb. 2)

| | | | | | | |
|---|-------|-------|------|------|---|----------|
| 1 | 9,91 | 90,09 | 0,70 | 0,50 | 2 | 0,5755 g |
| 2 | 34,00 | 66,00 | 0,70 | 2,01 | 2 | |
| 3 | 14,21 | 85,79 | 0,81 | 2,68 | 2 | |
| 4 | 4,48 | 95,52 | 0,72 | 2,90 | 2 | |

Tabelle 3a (zu Abb. 3)

System: Reines Mn. Temperatur 750° C. Schiffchen Al₂O₃ geschmolzen

| | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|---|-----------------------|
| 1 | 4,43 | 95,57 | 0,80 | 0,13 | 1 | 0,8646 g gepulvert |
| 2 | 22,22 | 77,78 | 1,04 | 0,78 | 1 | |
| 3 | 21,05 | 78,95 | 0,60 | 1,45 | 1 | |
| 4 | 25,61 | 74,39 | 0,70 | 2,20 | 1 | |
| 5 | 19,68 | 80,32 | 0,65 | 2,80 | 2 | |
| 6 | 19,00 | 81,00 | 0,57 | 3,33 | 2 | |
| 7 | 5,35 | 94,65 | 0,49 | 3,47 | 1 | |
| 8 | 5,39 | 94,61 | 0,95 | 3,57 | 1 | |
| 9 | 4,01 | 95,99 | 0,95 | 3,69 | 1 | |
| 10 | 35,29 | 64,71 | 1,20 | 4,54 | 2 | |
| 11 | 100,00 | — | 2,05 | 6,26 | 1 | |
| 12 | 25,78 | 74,22 | 2,80 | 6,58 | 2 | |
| 13 | 19,82 | 80,18 | 4,20 | 6,90 | 3 | |
| 14 | 17,91 | 82,01 | 5,50 | 7,00 | 2 | |
| 15 | 17,59 | 82,41 | 7,10 | 7,10 | 2 | |

Tabelle 3b (zu Abb. 3)

| Nr. | Zusammensetzung des aufgegebenen Gases in % | | Koordinaten der Kurvenpunkte | | Ein- wirkungs- dauer in Tagen | Einwaage |
|-----|---|----------------|--|----------------------------|--|---------------------|
| | CH ₄ | H ₂ | % CH ₄ im Gleich- gewicht | % C im Boden- körper | | |
| 1 | 7,33 | 92,67 | 0,68 | 0,12 | 1 | 1,0407 g kompakt |
| 2 | 21,48 | 78,52 | 0,99 | 0,65 | 1 | |
| 3 | 9,48 | 90,52 | 0,64 | 0,92 | 1 | |
| 4 | 19,96 | 80,04 | 0,85 | 1,42 | 1 | |
| 5 | 39,58 | 60,42 | 1,00 | 2,31 | 2 | |
| 6 | 39,27 | 60,73 | 0,75 | 3,23 | 2 | |
| 7 | 9,00 | 91,00 | 0,60 | 3,47 | 1 | |
| 8 | 4,54 | 95,46 | 0,70 | 3,57 | 1 | |
| 9 | 4,35 | 95,47 | 0,81 | 3,67 | 1 | |
| 10 | 35,50 | 64,50 | 1,25 | 4,36 | 2 | |
| 11 | 34,43 | 65,57 | 3,20 | 5,05 | 1 | |
| 12 | 29,42 | 70,58 | 3,20 | 5,74 | 2 | |
| 13 | 31,26 | 68,74 | 2,81 | 6,40 | 4 | |
| 14 | 31,07 | 68,93 | 4,23 | 6,85 | 2 | |
| 15 | 31,14 | 68,86 | 9,32 | 7,05 | 2 | |

Tabelle 3c (zu Abb. 3)

| | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|---|-----------------------|
| 1 | 14,52 | 85,48 | 0,70 | 0,32 | 3 | 1,0867 g gepulvert |
| 2 | 100,00 | — | 0,65 | 1,70 | 1 | |
| 3 | 100,00 | — | 0,67 | 3,10 | 1 | |
| 4 | 17,95 | 82,05 | 0,69 | 3,39 | 7 | |
| 5 | 17,37 | 82,63 | 0,72 | 3,72 | 1 | |
| 6 | 8,42 | 91,58 | 0,81 | 3,90 | 1 | |
| 7 | 6,23 | 93,77 | 0,80 | 4,03 | 2 | |
| 8 | 10,61 | 89,39 | 1,40 | 4,33 | 1 | |
| 9 | 100,00 | — | 1,60 | 5,58 | 4 | |
| 10 | 26,30 | 73,70 | 1,92 | 6,00 | 1 | |
| 11 | 41,33 | 58,67 | 3,10 | 6,62 | 7 | |
| 12 | 35,75 | 64,25 | 8,80 | 7,10 | 1 | |

Tabelle 3d (zu Abb. 3)

System: Reines Mn. Temperatur: 750° C. Schiffchen Al₂O₃ geschmolzen

| | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|---|-----------------------|
| 1 | 9,39 | 90,61 | 0,60 | 0,18 | 3 | 1,3863 g gepulvert |
| 2 | 100,00 | — | 0,56 | 1,28 | 1 | |
| 3 | 100,00 | — | 0,60 | 2,32 | 1 | |
| 4 | 100,00 | — | 0,62 | 3,31 | 7 | |
| 5 | 16,98 | 83,02 | 0,70 | 3,59 | 1 | |
| 6 | 9,37 | 90,63 | 0,65 | 3,72 | 1 | |
| 7 | 4,68 | 95,32 | 0,63 | 3,80 | 2 | |
| 8 | 10,36 | 89,64 | 0,58 | 3,97 | 1 | |
| 9 | 10,56 | 89,47 | 0,87 | 4,12 | 4 | |
| 10 | 9,48 | 90,52 | 0,80 | 4,28 | 1 | |
| 11 | 9,05 | 90,95 | 1,40 | 4,35 | 2 | |

Tabelle 4a (zu Abb. 4)

System: Reines Mn. Temperatur: 760° C. Schiffchen Al₂O₃ geschmolzen

| Nr. | Zusammensetzung des aufgegebenen Gases in % | | Koordinaten der Kurvenpunkte | | Ein- wirkungs- dauer in Tagen | Einwaage |
|-----|---|----------------|--|----------------------------|--|----------|
| | CH ₄ | H ₂ | % CH ₄ im Gleich- gewicht | % C im Boden- körper | | |
| 1 | 100,00 | — | 0,60 | 2,85 | 1 | 0,5501 g |
| 2 | 22,19 | 77,81 | 0,50 | 3,87 | 1 | |
| 3 | 6,12 | 93,88 | 0,56 | 4,17 | 2 | |
| 4 | 4,31 | 95,69 | 0,72 | 4,35 | 1 | |
| 5 | 3,92 | 96,08 | 1,20 | 4,55 | 1 | |
| 6 | 7,28 | 92,72 | 1,20 | 4,85 | 1 | |
| 7 | 9,78 | 90,22 | 1,21 | 5,24 | 1 | |
| 8 | 9,22 | 90,78 | 1,25 | 5,64 | 2 | |

Tabelle 4b (zu Abb. 4)

| | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|---|----------|
| 1 | 100,00 | — | 0,57 | 1,49 | 1 | 0,9836 g |
| 2 | 100,00 | — | 0,60 | 2,96 | 1 | |
| 3 | 100,00 | — | 0,60 | 4,15 | 2 | |
| 4 | 4,88 | 95,12 | 1,10 | 4,36 | 1 | |
| 5 | 100,00 | — | 1,24 | 5,64 | 1 | |
| 6 | 19,09 | 80,91 | 1,20 | 6,06 | 1 | |
| 7 | 18,51 | 81,49 | 1,39 | 6,48 | 1 | |
| 8 | 32,42 | 67,58 | 2,30 | 7,12 | 1 | |
| 9 | 32,60 | 67,40 | 3,50 | 7,20 | 1 | |
| 10 | 10,25 | 89,75 | 6,00 | 7,25 | 1 | |

Tabelle 5 (zu Abb. 5)

System: reines Mn. Temperatur: 800° C. Schiffchen Al₂O₃ geschmolzen

| | | | | | | |
|----|--------|-------|------|------|---|----------|
| 1 | 15,98 | 84,02 | 0,51 | 0,24 | 2 | 1,6074 g |
| 2 | 19,05 | 80,95 | 0,43 | 0,56 | 2 | |
| 3 | 100,00 | — | 0,45 | 1,40 | 2 | |
| 4 | 36,09 | 63,91 | 0,63 | 1,84 | 2 | |
| 5 | 100,00 | — | 0,60 | 2,62 | 1 | |
| 6 | 35,62 | 64,38 | 0,54 | 3,09 | 2 | |
| 7 | 9,83 | 90,17 | 0,57 | 3,24 | 1 | |
| 8 | 9,19 | 90,81 | 0,49 | 3,36 | 1 | |
| 9 | 4,42 | 95,58 | 0,58 | 3,43 | 1 | |
| 10 | 3,98 | 96,02 | 0,46 | 3,49 | 1 | |
| 11 | 5,37 | 94,63 | 0,50 | 3,57 | 1 | |
| 12 | 3,95 | 96,05 | 0,48 | 3,63 | 1 | |
| 13 | 6,19 | 93,81 | 0,58 | 3,73 | 1 | |
| 14 | 5,23 | 94,77 | 0,65 | 3,80 | 1 | |
| 15 | 4,79 | 95,21 | 0,43 | 3,87 | 1 | |
| 16 | 4,54 | 95,46 | 0,63 | 3,94 | 1 | |
| 17 | 9,11 | 90,89 | 0,53 | 4,07 | 1 | |
| 18 | 3,95 | 96,05 | 0,47 | 4,13 | 1 | |
| 19 | 3,90 | 96,10 | 0,47 | 4,19 | 1 | |
| 20 | 6,91 | 93,09 | 0,52 | 4,29 | 1 | |
| 21 | 8,97 | 91,03 | 1,18 | 4,41 | 1 | |
| 22 | 5,95 | 94,05 | 1,17 | 4,48 | 1 | |

Tabelle 6a (zu Abb. 6)

System: reines Mn. Temperatur: 900° C. Schiffchen Al_2O_3 geschmolzen

| Nr. | Zusammensetzung des angegebenen Gases in % | | Koordinaten der Kurvenpunkte | | Ein- wirkungs- dauer in Tagen | Einwaage |
|-----|--|--------------|--|----------------------------|---|----------|
| | CH_4 | H_2 | % CH_4 im Gleich- gewicht | % C im Boden- körper | | |
| 1 | 10,20 | 89,80 | 0,50 | 0,30 | 1 | 0,9041 g |
| 2 | 100,00 | — | 0,62 | 1,88 | 2 | |
| 3 | 100,00 | — | 0,64 | 3,49 | 1 | |
| 4 | 100,00 | — | 0,84 | 4,92 | 4 | |
| 5 | 3,37 | 96,63 | 1,28 | 4,98 | 1 | |
| 6 | — | 100,00 | 1,20 | 4,94 | 1 | |
| 7 | — | 100,00 | 0,75 | 4,91 | 1 | |
| 8 | — | 100,00 | 0,65 | 4,89 | 1 | |
| 9 | 37,50 | 62,50 | 1,20 | 5,69 | 1 | |
| 10 | 31,88 | 68,12 | 1,25 | 6,47 | 3 | |
| 11 | 27,01 | 72,99 | 1,50 | 7,16 | 1 | |
| 12 | 23,12 | 76,88 | 2,80 | 7,53 | 1 | |

Tabelle 6b (zu Abb. 6)

| | | | | | | |
|----|--------|--------|------|------|---|----------|
| 1 | 8,69 | 91,31 | 0,48 | 0,29 | 1 | 0,8029 g |
| 2 | 37,01 | 62,99 | 0,55 | 1,31 | 2 | |
| 3 | 100,00 | — | 0,60 | 3,18 | 1 | |
| 4 | 100,00 | — | 1,10 | 5,05 | 4 | |
| 5 | 4,17 | 95,83 | 1,10 | 5,15 | 1 | |
| 6 | — | 100,00 | 1,20 | 5,09 | 1 | |
| 7 | 27,39 | 72,61 | 1,20 | 5,85 | 1 | |
| 8 | 20,51 | 79,49 | 1,30 | 6,45 | 1 | |
| 9 | 21,03 | 78,97 | 1,30 | 7,07 | 1 | |
| 10 | 20,21 | 79,79 | 1,94 | 7,51 | 3 | |
| 11 | 17,40 | 82,60 | 3,40 | 7,97 | 2 | |

Tabelle 7a (zu Abb. 7)

System: reines Mn. Temperatur: 950° C. Schiffchen Al_2O_3 geschmolzen

| | | | | | | |
|----|-------|-------|------|------|----|----------|
| 1 | 4,53 | 95,47 | 0,52 | 0,11 | 10 | 0,8631 g |
| 2 | 7,91 | 92,09 | 0,53 | 0,40 | 2 | |
| 3 | 12,03 | 87,97 | 0,50 | 0,65 | 1 | |
| 4 | 25,54 | 74,46 | 0,50 | 1,51 | 1 | |
| 5 | 18,98 | 81,02 | 0,83 | 1,91 | 1 | |
| 6 | 20,74 | 79,26 | 0,58 | 2,51 | 2 | |
| 7 | 79,44 | 20,56 | 0,70 | 3,07 | 2 | |
| 8 | 10,65 | 89,35 | 0,72 | 3,35 | 1 | |
| 9 | 8,94 | 91,06 | 0,63 | 3,60 | 1 | |
| 10 | 34,27 | 65,73 | 0,67 | 4,44 | 3 | |
| 11 | 7,97 | 92,03 | 0,78 | 4,65 | 1 | |
| 12 | 9,69 | 90,31 | 0,74 | 4,91 | 1 | |
| 13 | 3,77 | 96,23 | 0,74 | 4,97 | 1 | |
| 14 | 4,72 | 95,28 | 0,69 | 5,11 | 1 | |
| 15 | 9,13 | 90,87 | 0,70 | 5,25 | 3 | |
| 16 | 7,95 | 92,05 | 0,64 | 5,57 | 2 | |
| 17 | 22,49 | 77,51 | 1,12 | 6,08 | 1 | |
| 18 | 19,33 | 80,67 | 1,22 | 6,58 | 1 | |

Tabelle 7b (zu Abb. 7)

| Nr. | Zusammensetzung des aufgegebenen Gases in % | | Koordinaten der Kurvenpunkte | | Ein- wirkungs- dauer in Tagen | Einwaage |
|-----|---|----------------|--|----------------------------|---|----------|
| | CH ₄ | H ₂ | % CH ₄ im Gleich- gewicht | % C im Boden- körper | | |
| 1 | 9,89 | 90,11 | 0,50 | 0,34 | 10 | 0,8631 g |
| 2 | 10,11 | 89,89 | 0,52 | 0,60 | 2 | |
| 3 | 13,52 | 86,48 | 0,60 | 1,00 | 1 | |
| 4 | 20,33 | 79,67 | 0,73 | 1,58 | 1 | |
| 5 | 9,52 | 90,48 | 0,57 | 1,88 | 1 | |
| 6 | 5,05 | 94,95 | 0,60 | 2,01 | 2 | |
| 7 | 5,66 | 94,34 | 0,58 | 2,18 | 2 | |
| 8 | 19,06 | 80,94 | 0,50 | 2,76 | 1 | |
| 9 | 10,14 | 89,86 | 0,50 | 3,13 | 1 | |
| 10 | 9,13 | 90,87 | 0,60 | 3,33 | 3 | |
| 11 | 33,30 | 66,70 | 0,60 | 4,23 | 1 | |
| 12 | 18,43 | 81,57 | 0,65 | 4,74 | 1 | |
| 13 | 4,56 | 95,44 | 0,60 | 4,86 | 1 | |
| 14 | 9,54 | 90,46 | 0,70 | 5,12 | 1 | |
| 15 | 9,11 | 90,89 | 0,87 | 5,37 | 3 | |
| 16 | 4,23 | 95,77 | 0,80 | 5,47 | 2 | |
| 17 | 3,88 | 96,12 | 0,77 | 5,57 | 1 | |
| 18 | 4,49 | 95,51 | 0,70 | 5,69 | 1 | |
| 19 | 4,51 | 95,49 | 0,69 | 5,80 | 3 | |
| 20 | 4,34 | 95,66 | 0,69 | 5,91 | 1 | |
| 21 | 4,02 | 95,98 | 0,77 | 6,01 | 1 | |
| 22 | 4,68 | 95,32 | 0,94 | 6,12 | 1 | |

Tabelle 7c (zu Abb. 7)

System: reines Mn. Temperatur 950° C. Schiffchen Al₂O₃ geschmolzen
in Stunden

| | | | | | | |
|---|-------|--------|------|------|----|---|
| 1 | — | 100,00 | 0,81 | 5,62 | 27 | vorgekohlt Material (vgl. Tab. 4) |
| 2 | 8,38 | 91,62 | 1,04 | 5,98 | 4 | |
| 3 | 16,11 | 83,89 | 1,15 | 6,95 | 3 | |
| 4 | 20,61 | 79,32 | 1,23 | 7,26 | 7 | |
| 5 | 14,27 | 85,73 | 1,30 | 7,66 | 15 | |

Tabelle 7d (zu Abb. 7)

| | | | | | | |
|------------|-------|--------|------|------|----|---|
| in Stunden | | | | | | vorgekohlt Material (vgl. Tab. 4) |
| 1 | — | 100,00 | 1,27 | 7,68 | 27 | |
| 2 | 6,22 | 93,78 | 1,40 | 7,87 | 4 | |
| 3 | 9,23 | 90,77 | 2,28 | 8,01 | 3 | |
| 4 | 13,19 | 86,81 | 2,50 | 8,23 | 8 | |

Die Isothermenbilder ähneln einander. Bei der systematischen Aufkohlung zeigt sich zunächst ein horizontales Stück I, konstanten, niederen Werten des Methangehaltes entsprechend. Nach Zuführung einer gewissen Kohlenstoffmenge erhöht sich der Methanwert sprunghaft auf eine neue Gleichgewichtslage II, welche für eine kürzere

oder längere Strecke horizontal bleibt, bis nach weiterem Kohlenstoff-eintritt in die Bodenkörper ein erst langsames, dann schroffes Ansteigen der Methanwerte erfolgt und schließlich die Gleichgewichtslage des Methan-Wasserstoffgemisches über dem elementaren (graphitischen) Kohlenstoff erreicht wird.

Tabelle 8a (zu Abb. 8)
System: reines Mn. Temperatur 970° C. Schiffchen Al₂O₃ geschmolzen

| Nr. | Zusammensetzung des angegebenen Gases in % | | Koordinaten der Kurvenpunkte | | Ein- wirkungs- dauer in Stunden | Einwaage |
|-----|--|----------------|--|----------------------------|---|--|
| | CH ₄ | H ₂ | % CH ₄ im Gleich- gewicht | % C im Boden- körper | | |
| 1 | 35,20 | 64,80 | 0,80 | 5,51 | 19 | } vor- gekohltes Material (vgl. Tab. 2a) |
| 2 | 9,25 | 90,75 | 0,72 | 5,78 | 6 | |
| 3 | 8,88 | 91,12 | 0,65 | 6,05 | 12 | |
| 4 | 11,77 | 88,23 | 0,57 | 6,43 | 7 | |
| 5 | 5,95 | 94,05 | 0,60 | 6,62 | 4 | |
| 6 | 5,57 | 94,43 | 0,69 | 6,82 | 3 | |
| 7 | 13,05 | 86,95 | 0,61 | 7,19 | 10 | |
| 8 | 11,06 | 88,94 | 0,77 | 7,53 | 6 | |
| 9 | 8,11 | 91,89 | 0,72 | 7,77 | 4 | |
| 10 | 7,37 | 92,63 | 0,78 | 7,98 | 13 | |
| 11 | 7,12 | 92,88 | 0,90 | 8,19 | 4 | |
| 12 | 5,59 | 94,31 | 0,92 | 8,35 | 4 | |
| 13 | 7,48 | 92,52 | 1,10 | 8,56 | 5 | |
| 14 | 8,04 | 91,96 | 1,10 | 8,78 | 11 | |
| 15 | 11,64 | 88,36 | 3,40 | 8,93 | 11 | |
| 16 | 11,81 | 88,19 | 3,30 | 9,21 | 12 | |

Tabelle 8b (zu Abb. 8)

| | | | | | | |
|----|-------|-------|------|------|----|--|
| 1 | 42,72 | 57,28 | 0,80 | 5,52 | 19 | } vor- gekohltes Material (vgl. Tab. 2b) |
| 2 | 10,21 | 89,79 | 0,63 | 5,94 | 6 | |
| 3 | 5,07 | 94,93 | 0,71 | 6,15 | 12 | |
| 4 | 4,72 | 95,28 | 0,61 | 6,34 | 7 | |
| 5 | 7,09 | 92,91 | 0,62 | 6,61 | 4 | |
| 6 | 4,89 | 95,11 | 0,65 | 6,80 | 3 | |
| 7 | 4,57 | 95,43 | 0,54 | 6,99 | 10 | |
| 8 | 4,68 | 95,32 | 0,69 | 7,18 | 6 | |
| 9 | 8,44 | 91,56 | 0,62 | 7,55 | 4 | |
| 10 | 5,87 | 94,13 | 0,71 | 7,79 | 13 | |
| 11 | 9,12 | 90,88 | 0,81 | 8,13 | 4 | |
| 12 | 4,14 | 95,86 | 0,85 | 8,28 | 4 | |
| 13 | 4,11 | 95,89 | 0,85 | 8,43 | 5 | |
| 14 | 5,60 | 94,40 | 1,00 | 8,60 | 11 | |
| 15 | 6,18 | 93,82 | 2,15 | 8,83 | 25 | |

Diese Grenze verschiebt sich mit der Temperatur nach steigenden Kohlenstoffgehalten der Bodenphasen. Bei 700° C ist der elementare Kohlenstoff im Gleichgewicht mit einer Mischkristallphase, welche

6,77% gebundenen Kohlenstoff enthält, ziemlich nahe der Zusammensetzung des Manganzementits, Mn_3C , mit 6,79%. Schon bei 750° C liegt der Wert für die Sättigung der Karbidphase bei 7,10% C. Die folgende Tabelle 9 gibt ein Bild der Kohlenstoffaufnahme-fähigkeit bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen.

Tabelle 9

| Temperatur in ° C | Kohlenstoffkonzentration der gesättigten Karbidphase in % C | Temperatur in ° C | Kohlenstoffkonzentration der gesättigten Karbidphase in % C |
|----------------------|---|----------------------|---|
| 700 | 6,77 | 900 | 7,55 |
| 750 | 7,10 | 950 | — |
| 760 | 7,25 | 970 | 8,90 |
| 800 | 7,35 | | |

Damit ist sichergestellt, daß der Manganzementit Mn_3C auch im festen Zustande weiteren Kohlenstoff aufzunehmen vermag. Bereits EINAR ÖHMANN¹⁾ berichtet von einem Karbid Mn_7C_3 mit einem Kohlen-

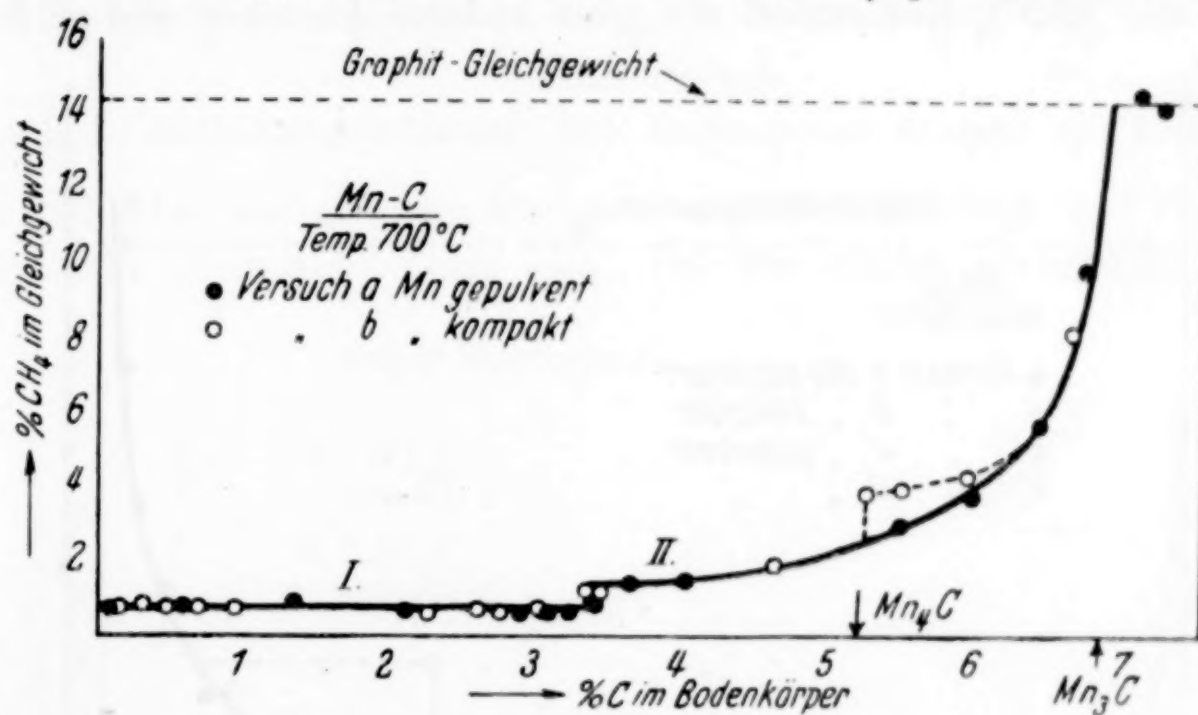


Abb. 1. Aufkohlungsisotherme 700°

Ordinate: % CH_4 in CH_4/H_2 -Gemisch; $p = 1$ Atm. Abszisse: % C im Bodenkörper

stoffgehalt von 8,56%. Ein solches würde dem Versuchsergebnis mit 8,56% C in Abb. 8 entsprechen und sich gut in unsere Reihe einordnen (Abb. 8).

S. HILPERT und J. PANNESCU haben sogar an Mangan 28% Kohlenstoff aus strömendem Methan abgeschieden, jedoch läßt sich ihren Versuchen nichts über die Natur der entstandenen Bodenkörper entnehmen.

¹⁾ EINAR ÖHMANN, Z. physik. Chem. Abt. B 20 (1933), 362 (Fußnote).

Die über Erwarten hohe Aufnahmefähigkeit der festen Manganphasen für Kohlenstoff bis gegen 9% unterscheidet sich beträchtlich von der der Manganschmelze, die nach O. RUFF und BORMANN¹⁾ bei

der Siedetemperatur des Mangans 15,25° C den maximalen Wert von 7,12% C erreicht.

Daraus ist zu entnehmen, daß die kohlenstoffreichen festen Phasen sich beim Schmelzen unter Abscheidung von elementarer Kohle zerlegen. Bei irgendeiner Temperatur muß also ein Maximum für die Kohlenstoffaufnahme

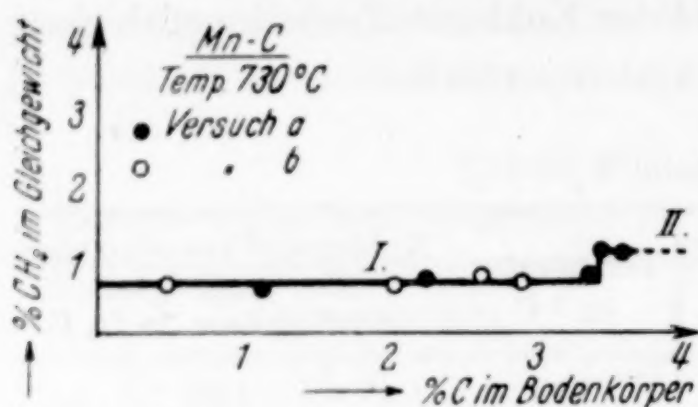


Abb. 2. Aufkohlungsisotherme 730° (Teilaufnahme)

Ordinate und Abszisse wie Abb. 1

vorhanden sein. Leider gestattet unsere Methode deren Feststellung nicht.

Gewiß ist es von Interesse, daß die bei 970° C erhaltenen Präparate mit 8,90% Kohlenstoff ein ganz anderes Aussehen und größere

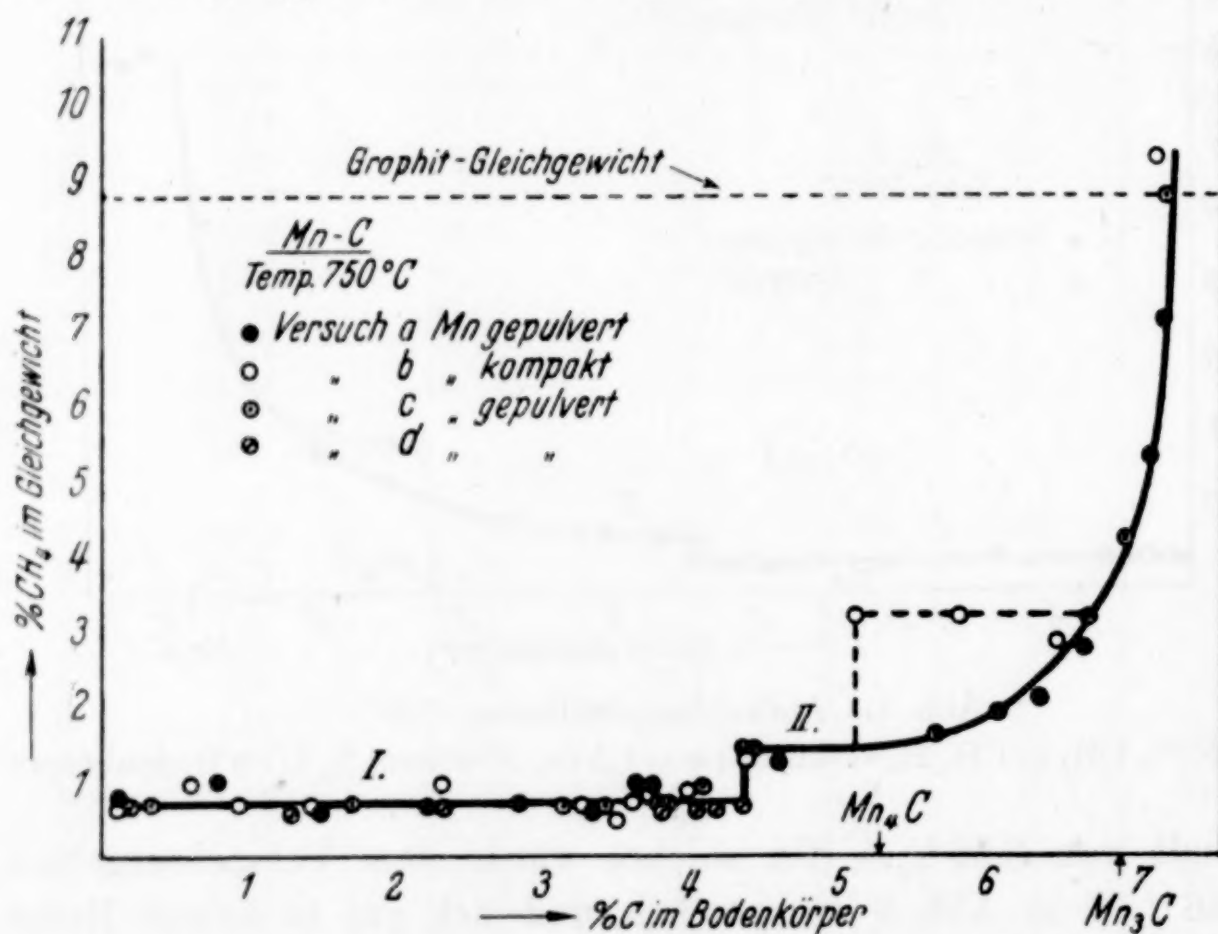


Abb. 3. Aufkohlungsisotherme 750°. Ordinate und Abszisse wie Abb. 1

Luftbeständigkeit besitzen als die minder stark gekohlten. Während die letzteren körnig und sehr luftempfindlich sind, bildet das hochgekohlte lange feine Kristallnadeln und ist einigermaßen beständig.

¹⁾ O. RUFF u. W. BORMANN, Z. anorg. Chem. 88 (1914), 385.

Vielleicht liegt zwischen 950° und 970° C eine Umwandlung, über deren mögliche Lage das Folgende zu sagen ist.

Die früheren Beobachter STADELER und KIDO beobachteten an Mangan-Kohlenstofflegierungen das Auftreten von Wärmetönungen

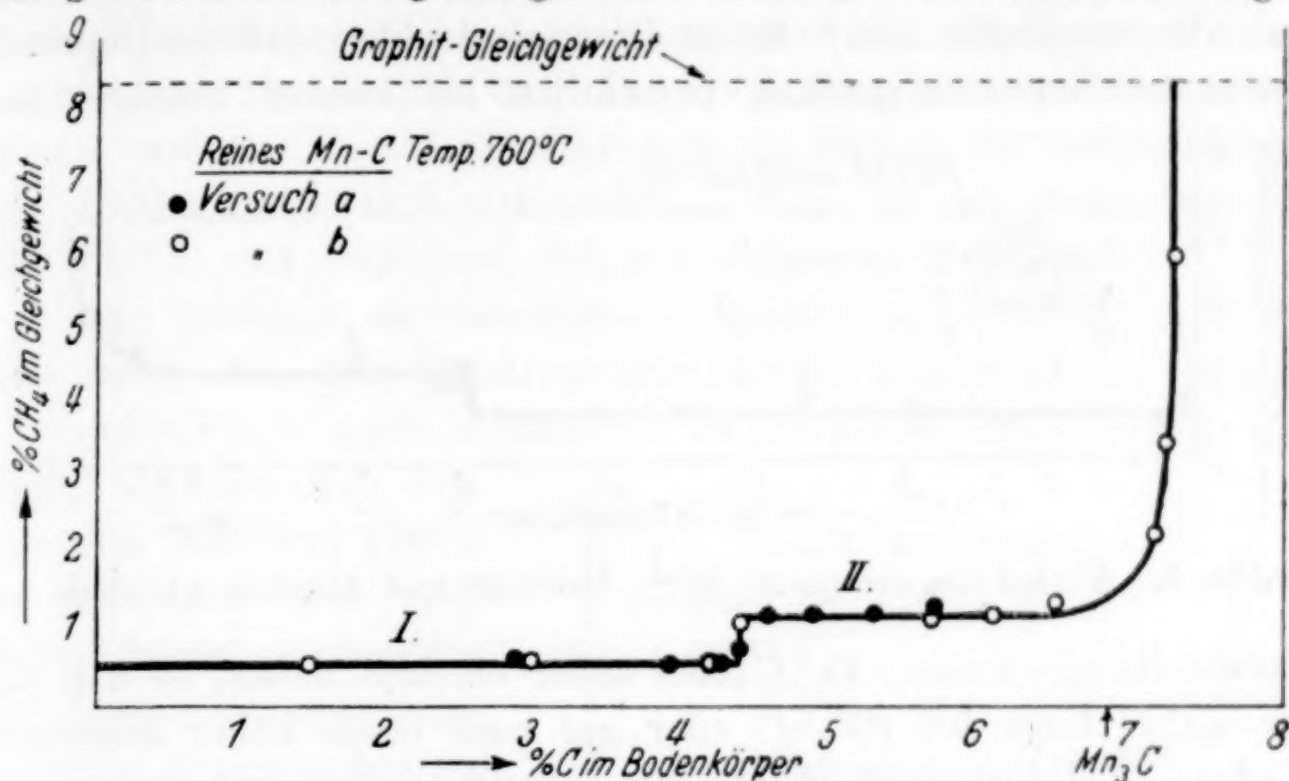


Abb. 4. Aufkohlungsisotherme 760° . Ordinate und Abszisse wie Abb. 1

bei 920° ; bei der gleichen Temperatur stellten R. VOGEL und W. DÖRING eine eutektische Linie fest. Bei den älteren Untersuchungen

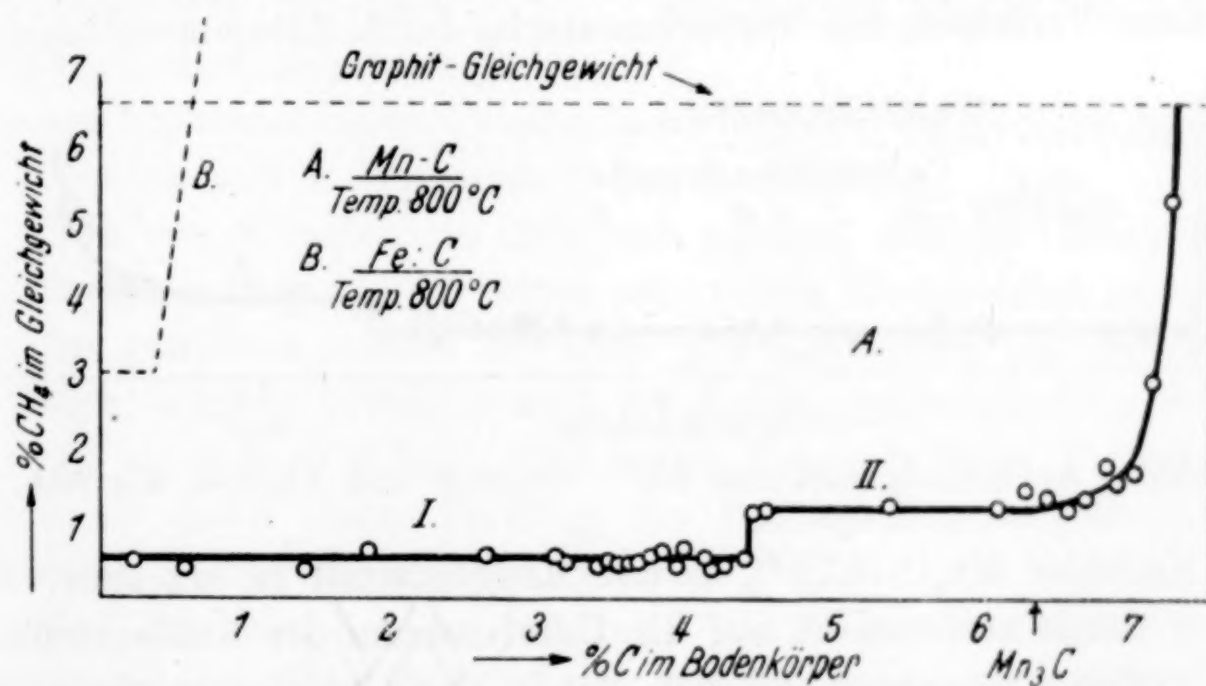


Abb. 5. Aufkohlungsisotherme 800° . Ordinate und Abszisse wie Abb. 1

ist aluminothermisch erzeugtes Mangan verwendet worden, dessen Zusammensetzung R. VOGEL und W. DÖRING wie folgt angeben: 98% Mn, 0,8% Fe, 0,5% Si, 0,3% Al, Spuren C, S, P.

Wir dagegen benutzten destilliertes chemisch reines Mangan. Den Kohlenstoff schlugen wir aus reinem Methangas nieder, während

früher Kohlestäbchen zum Einbringen der Kohle dienten. Erscheint es da nicht möglich, daß der Umwandlungs- oder eutektische Punkt in Wahrheit höher liegt als 920° ? Könnte diese Tieflage nicht durch die Begleitstoffe und Verunreinigungen des technischen Mangans hervorgerufen sein? Es ist durchaus denkbar, daß die Depressionen der Nonvarianzpunkte, namentlich bei kleinen Beträgen der

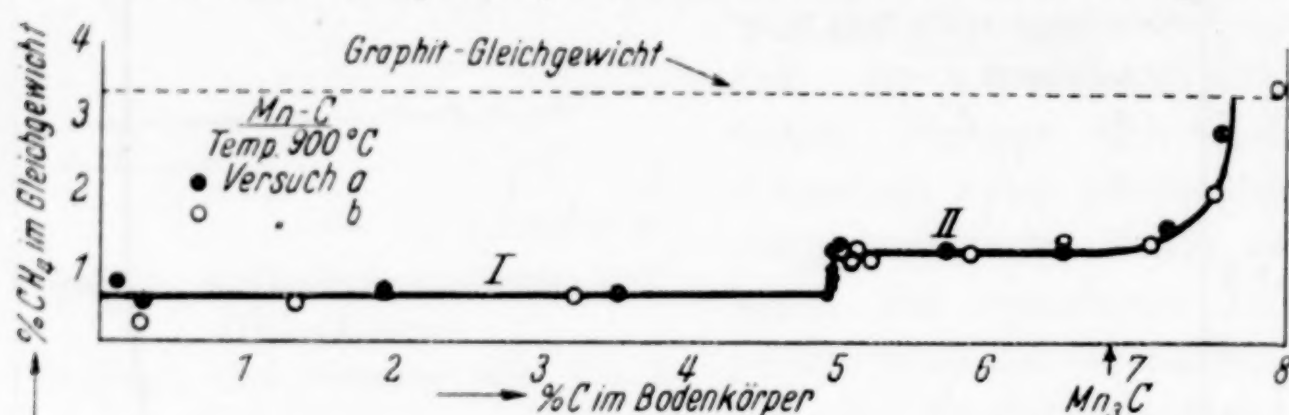


Abb. 6. Aufkohlungsisotherme 900° . Ordinate und Abszisse wie Abb. 1

Umwandlungswärmen, 35°C oder mehr erreicht haben, so daß wir die wahre Lage bei 955°C oder gar noch etwas höher annehmen dürfen. R. VOGEL und W. DÖRING sprechen selbst von unvermeidbaren, regelmäßig auftretenden Unterkühlungen der Proben, die zu Extrapolationen der Gleichgewichtstemperaturen zwangen.

Daß sie die hochgekohlten Legierungen nicht erhielten, liegt an ihrem Verfahren, das Versuchsmaterial durch Zusammenschmelzen

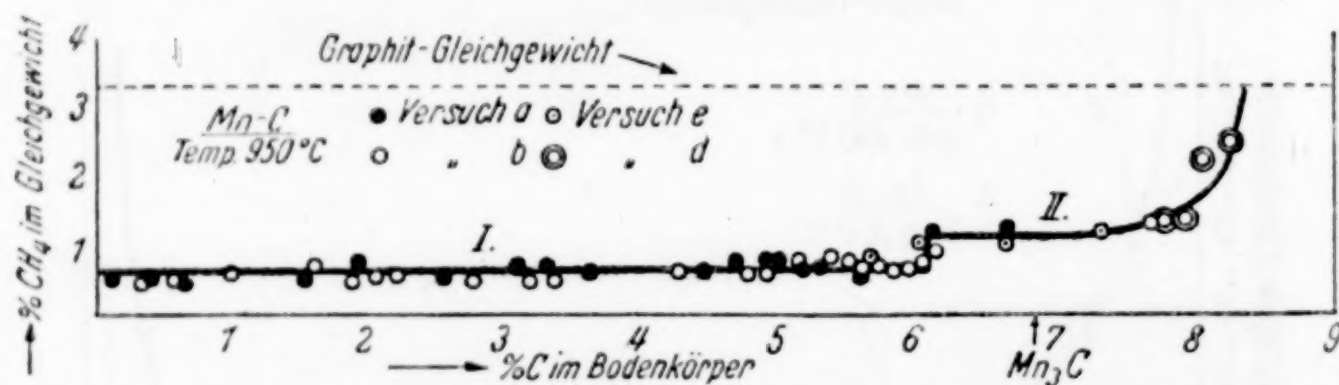


Abb. 7. Aufkohlungsisotherme 950° . Ordinate und Abszisse wie Abb. 1

des Karbides Mn_3C ($6,79\%$ C) mit Manganmetall zu erzeugen. Sie haben damit automatisch auf die Untersuchung der Kohlenstoffseite des Systems verzichtet und sich nur in den Gebieten mittlerer und kleiner Kohlenstoffgehalte bewegt.

Das Stück der Isothermen zwischen der Kohlesättigung und dem Punkte, bei dem es die Horizontale II verläßt, entspricht oberhalb 750° mit Sicherheit einer homogenen Lösungsphase, an deren Aufbau ein höheres Karbid oder elementarer Kohlenstoff selbst und Manganzementit Mn_3C beteiligt sind. Daß letzteres der Fall ist,

geht aus dem Endpunkt der Horizontale II hervor, der oberhalb 750° in der nächsten Nähe des Kohlenstoffprozentgehaltes im Bodenkörper 6,7 liegt.

Unterhalb 750° C sind die Dinge anders; auch hier ist eine feste Karbidlösung vorhanden; Manganzementit Mn_3C aber tritt als selbständige Phase nicht auf. Die Verbindung scheint vielmehr mit einem niederen Karbid Mischkristalle zu bilden; die untere Grenze des Kohlenstoffgehaltes dieser Phase liegt in der Nähe von 4% bei 700° C und verschiebt sich mit steigender Temperatur.

Die Deutung der beteiligten Phasen wird dadurch erschwert, daß außer den eben beschriebenen stabilen Einstellungen zwischen 5,0 und 6,5% C auch metastabile in die Erscheinung treten; ihre Lage ist aus den Isothermen 700° und 750° C zu erkennen. Zur Aufnahme beider unterwarfen wir versuchsweise grob gepulverte Manganpräparate der Einwirkung von Methan. Daß bei ihnen ein Karbid von der Zusammensetzung Mn_4C beteiligt ist, wäre möglich, bedarf aber noch weiterer Untersuchungen. [Vielleicht findet dabei die Beobachtung von B. JACOBSON und A. WESTGREN¹⁾ ihre Aufklärung.]

Aus den Schaubildern läßt sich ersehen, daß der Bestimmung der Phasensprünge von der ersten zur zweiten Horizontalen besondere Sorgfalt gewidmet worden ist, nicht nur hinsichtlich der Größe des Sprunges, sondern vor allem auch des Kohlenstoffgehaltes der Bodenphasen, bei dem er erfolgt. Die exakte Kenntnis dieser Verhältnisse haben wir durch starke Häufung von Beobachtungspunkten an den kritischen Stellen zu erreichen gesucht.

Auf den horizontalen Stücken I wie II der Isothermen coexistieren je zwei feste Bodenphasen, deren Natur selbstverständlich aufzuklären war.

Die Horizontale II trägt oberhalb 750° C sichtlich anderen Charakter als unterhalb. Die kohlereichere Phase (4% C) des tieferen Temperaturgebietes haben wir besprochen, die coexistierende zweite ist kohleärmer; bei 700° und 730° C enthält sie etwa 3,4%.

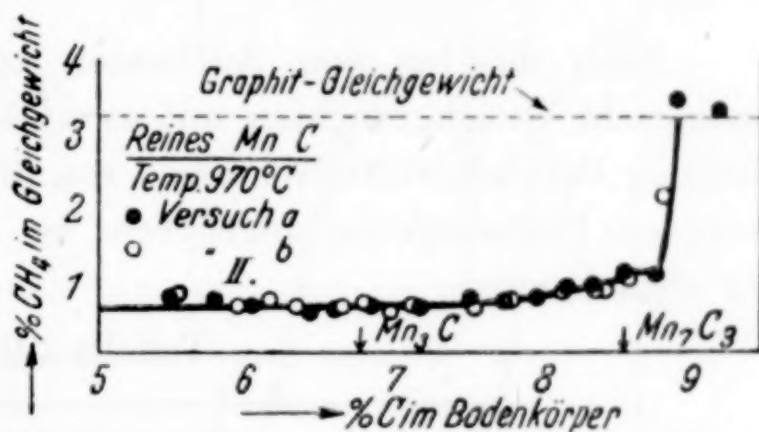


Abb. 8. Aufkohlungsisotherme 970°
Ordinate und Abszisse wie Abb. 1

¹⁾ B. JACOBSON u. A. WESTGREN, Z. physik. Chem. Abt. B 20 (1933), 362.

In dieser Zusammensetzung entspricht sie der kongruent schmelzenden Mn-C-Legierung mit Schmelzpunktminimum und dem stöchiometrischen Verhältnis $\text{Mn}:\text{C} = 6:1$. Auch sie dürfte eine Lösungsphase sein.

Bei 750°C hat die kohleärmere Phase $4,3\%$ und steht in offenbarem Zusammenhange mit der kohlereichen Mischkristallphase unterhalb 750°C . Allem Anschein nach liegt zwischen 750° und 730°C ein Nonvarianzpunkt, worauf auch die Untersuchungen von R. VOGEL und W. DÖRING hinweisen. Sie nehmen einen solchen bei 740°C an. Vielleicht liegt er aber auch etwas höher und zwar nahe bei 750°C . Die Phase mit $3,4\%$ C verschwindet oberhalb der Nonvarianztemperatur.

Auch die bei den Aufbauten zuerst erreichte Horizontale I entspricht Gleichgewichten mit zwei Bodenphasen. Die Zusammensetzung der kohlenstoffreicheren von ihnen wird durch den Endpunkt vor dem Phasensprung angegeben; sie ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 10

| Temperatur in $^\circ\text{C}$ | Zusammensetzung der Karbidphase in $\%$ C |
|-----------------------------------|--|
| 700 | 3,32 |
| 730 | 3,40 |
| 750 | 4,35 |
| 760 | 4,35 |
| 900 | 4,90 |
| 950 | 6,10 |
| 970 | 7,20 |

Die kohleärmste Phase besteht entweder aus kohlefreiem Metall oder einer sehr kohlearmen Metallmischkristallphase. Bei den sehr niedrigen Methangehalten der Gleichgewichtsatmosphäre ($0,8\text{ CH}_4$ 700 $^\circ$ bis $0,5\%$ CH_4 950 $^\circ\text{C}$) läßt sich trotz der Zuverlässigkeit unserer Mikrogasanalyse nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die Horizontalen vollkommen einheitlich sind oder ob sehr kleine Phasensprünge in ihrem Verlaufe auftreten. Angedeutet scheinen uns solche nicht zu sein.

Die Isothermen haben wir zur Aufstellung eines x, T, k -Modelles für das heterogene Mangan-Kohlenstoffsystem verwendet. Die Projektion der charakteristischen Felder-Grenzen in die x - T -Ebene ergibt ein Zustandsdiagramm Abb. 9; vor allem für die kohlenstoffreicheren

Systeme innerhalb der Temperaturen von 700—970°. Leider ist außerhalb dieser Grenzen die Methanmethode nicht mehr brauchbar; bei den höheren nicht, weil sich die Methan-Wasserstoffgleichgewichte selbst über elementarem Kohlenstoff zu sehr kleinen Methanwerten verschieben, so daß kein genügender Spielraum für exakte Messungen mehr besteht, und bei den Temperaturen unter 600° nicht, weil die Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeiten zu klein werden.

In dem x - T -Diagramm (Abb. 9) wird die Zeichenebene durch die Gleichgewichtsgrenzen in verschiedene Felder zerlegt, welche wir mit Nummern versehen haben. In den Feldern 1 und 2 besteht neben der Metallphase (ohne oder mit geringen gelösten Karbidmengen) eine karbidische, deren Zusammensetzung von der Temperatur abhängt. Falls die Metallphase Kohlenstoff nicht aufgenommen hat, ist die Zusammensetzung der coexistierenden Karbidphase aus der Tabelle (10) abzulesen. In Feld 1 handelt es sich um α -, in Feld 2 um β -Mangan. Die Verhältnisse in Feld 3 vermögen wir nicht vollständig zu übersehen, da oberhalb 950° die Anwendbarkeit unserer Methode aufhört.

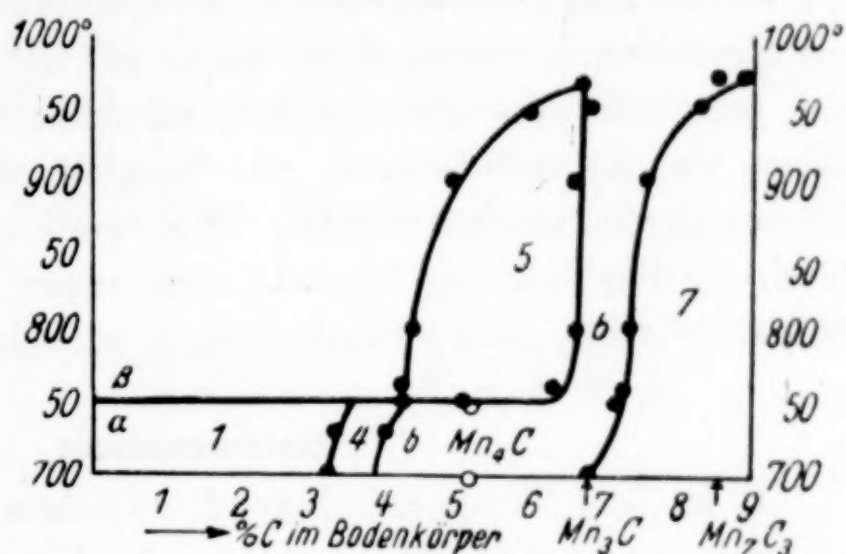


Abb. 9. x - T -Diagramm des Systems Mn-C

In Feld 4 coexistieren zwei karbische Phasen ebenso in Feld 5, in dem Manganzementit Mn_3C neben einer Lösungsphase beständig ist. In Feld 6 haben wir es mit nur einer Mischkristallphase zu tun, welche sich schließlich mit elementarem Kohlenstoff ins Gleichgewicht setzt. Manganzementit Mn_3C tritt als reine Verbindungsphase unterhalb 740° nicht auf, oberhalb dieser Temperatur liegt das Existenzgebiet von Mischkristallen des Manganzementits mit weiterem Kohlenstoff, in Feld 7 endlich haben wir mit Kohlenstoff gesättigte Mischkristalle neben Graphit.

In Feld 4 coexistieren zwei karbische Phasen ebenso in Feld 5, in dem Manganzementit Mn_3C neben einer Lösungsphase beständig ist. In Feld 6 haben wir es mit nur einer Mischkristallphase zu tun, welche sich schließlich mit elementarem Kohlenstoff ins Gleichgewicht setzt. Manganzementit Mn_3C tritt als reine Verbindungsphase unterhalb 740° nicht auf, oberhalb dieser Temperatur liegt das Existenzgebiet von Mischkristallen des Manganzementits mit weiterem Kohlenstoff, in Feld 7 endlich haben wir mit Kohlenstoff gesättigte Mischkristalle neben Graphit.

Auffallend ist die Annäherung der linken Grenzlinie von Feld 5 an die Mn_3C -Linie mit steigender Temperatur. In der Nähe von 970° scheint ein Maximum für die Existenz des Manganzementites zu liegen. Oberhalb dieser Temperatur würde man ihn also als

selbständige stabile Phase nicht mehr erwarten dürfen, sondern nur Mischkristalle dieser Zusammensetzung.

Die metastabilen Lagen, auf die wir stießen und bei denen die Verbindung Mn_4C eine Rolle zu spielen scheint, haben wir in unser Teildiagramm nicht aufgenommen. Die grundlegenden Verschiedenheiten zwischen unserem Zustandsdiagramm und dem VOGEL-DÖRINGschen gestatten die Annahme, daß bei der Anwendung der thermisch-analytischen Methode ebenfalls metastabile Phasen in die Erscheinung treten, während der Methanaufbau mit der ihm eigenen langen Erhitzungsdauer der Präparate die Einstellung der stabilsten Lagen begünstigt. Das Zerfallen der kohlenstoffreichen Legierungen, über das VOGEL und DÖRING klagen, ist eine Stütze für unsere Annahme. Die Erscheinung dürfte nicht allein auf die chemische Empfindlichkeit gegenüber der Feuchtigkeit zurückzuführen sein, denn sicher haben VOGEL und DÖRING alle Sorgfalt walten lassen, um auch Wasserspuren auszuschließen. Wir werden in unserer Auffassung durch die Beobachtung bestärkt, daß unsere bei 970° hochgekohlten Präparate recht große Beständigkeit aufweisen.

Zusammenfassung

1. In dem Temperaturbereich zwischen 700° und 970° wurden acht Gleichgewichtsisothermen durch Kohlung von Mangan und Methan und Bestimmung der CH_4/H_2 -Gleichgewichte bei portionsweise gesteigerter Kohleaufnahme der Bodenkörper aufgenommen.

Aus den Isothermen konnte ein räumliches Zustandsdiagramm konstruiert werden, welches die Abhängigkeit der Gleichgewichte von dem Kohlenstoffgehalt der festen Phasen und der Temperatur angibt.

Die Projektion der Gebietsgrenzen in die x, T -Ebene liefert ein normales Zustandsdiagramm nach Art der durch die thermische Analyse erhaltenen.

2. Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß in dem Zustandsfelde bei 740° und bei 955° Umwandlungerscheinungen auftreten. Unterhalb 740° ist Mn_3C als reine Verbindungsphase nicht vorhanden; wohl aber lassen sich Mischkristalle dieser Zusammensetzung erzeugen.

Dagegen tritt das Karbid Mn_4C zwischen 700° und 750° als metastabile Verbindungsphase in die Erscheinung.

3. Das Karbid Mn_3C existiert als selbständige Phase oberhalb 750° und konnte von uns bis gegen 950° verfolgt werden. Sie besitzt die Fähigkeit, noch weiter Kohlenstoff aufzunehmen unter

Bildung einer Mischkristallphase, deren Sättigung an elementarem graphitischem Kohlenstoff und Temperaturabhängigkeit festgelegt werden konnte. Bei 970° liegt die Sättigung bei rund 9% C.

4. Auch die Sättigungsgrenze einer kohlenstoffärmeren Mischkristallphase neben Mn_3C mit ihrer Temperaturabhängigkeit konnte zwischen 750° und 950° ermittelt werden.

5. Gegenüber der metallographisch-thermisch-analytischen Arbeit von VOGEL und DÖRING haben sich erhebliche Unterschiede sowohl hinsichtlich der Anzahl als auch hinsichtlich der Begrenzung der Phasenfelder ergeben.

Die Durchführung dieser Untersuchungen ermöglichte uns die großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der wir uns zu großem Dank verpflichtet fühlen.

Marburg-Lahn, Staatliches Forschungsinstitut für Metallchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1938.

Die kalte Verbrennung von Kohlenoxyd unter Überführung in Ammonkarbonat durch ammoniakalische Kupfersalzlösungen

Von KURT LESCHEWSKI, HEINZ MÖLLER und BRUNO STEINMANN

Mit 6 Abbildungen im Text

In unseren früheren Mitteilungen¹⁾ haben wir beschrieben, welche Bedingungen für die Aufnahme von ruhendem und strömendem Kohlenoxyd in ammoniakalischen Kupfersalzlösungen und für seine Oxydation zu Ammonkarbonat mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur anzuwenden sind²⁾. Wir haben diese Arbeiten jetzt in Richtung auf die laufende Abscheidung von festem Ammonkarbonat aus Kupferkarbonatlösung, in der Kohlenoxyd mit Sauerstoff umgesetzt wird³⁾, erweitert. Diese „kalte Verbrennung“ des Kohlenoxyds geht nicht in einem Zuge vor sich, sondern kann zweckmäßigerweise in zwei zeitlich getrennten, experimentellen Vorgängen erfolgen:

I. Die Bildung ausreichender Mengen Cuprosalz geschieht durch Reduktion des in der Ausgangslösung angesetzten Cuprikarbonats mittels Kohlenoxyds; gleichzeitig werden unmittelbar je nach den Bedingungen der Gleichgewichtslage erhebliche Kohlenoxydmengen als Anlagerungsverbindung⁴⁾ $\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot x \text{CO} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ gespeichert.

II. Oxydation des in der Kupfersalzlösung fixierten Kohlenoxyds durch Sauerstoff, der, mit Kohlenoxyd im Verhältnis 1:2 gemischt (Knallgas), laufend bis zur Abscheidung von festem Ammonkarbonat zugeführt wird. Diese Oxydation des Kohlenoxyds ist irreversibel. Den experimentellen Vorgängen I und II liegen eine ganze Reihe von einzelnen Umsetzungen zugrunde, die in der ammoniakalischen Kupfersalzlösung mit verschiedenen Geschwindigkeiten ablaufen und —

¹⁾ K. LESCHEWSKI, H. MÖLLER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 113, 130 u. 153; **235** (1938), 369 u. 385.

²⁾ Zusammenstellungen von Schrifttumsangaben finden sich in der Monographie „Das Kohlenoxyd“ von J. SCHMIDT (Leipzig 1935), S. 13, 42 u. 89.

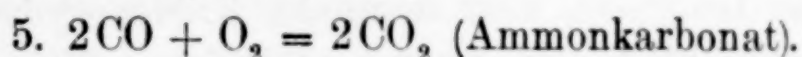
³⁾ Zusatz oder Ausscheidung von Kupfermetall haben wir, sofern nicht besonders angegeben, grundsätzlich vermieden.

⁴⁾ W. MANCHOT u. J. N. FRIEND, Ann. Physik **359** (1908), 100.

wenigstens bis zur Abscheidung des festen Ammonsalzes — durch Gleichgewichtslagen begrenzt werden:

- I. 1. $2\text{CuO} + \text{CO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (Ammonkarbonat),
2. $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CO}$.
- II. 3. $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{CuO}$,
4. $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{CO} + 2\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (Ammonkarbonat),

1.—4. zusammengefaßt:



Die Umsetzung 5 wird außerdem durch die Aktivierung von molekularem Sauerstoff durch Cuprosalz nach WIELAND¹⁾ ermöglicht.

Die Umsetzung 3 läuft am schnellsten von allen ab; ihr Gleichgewicht liegt fast ganz auf der Seite der CuO-Bildung²⁾. Gleichfalls schnell verläuft die aus der Gasanalyse her bekannte Umsetzung 2; hier liegt unter normalen Bedingungen das Gleichgewicht vollständig nach der Bildung der Anlagerungsverbindung hin verschoben, wird aber durch Zufuhr von Sauerstoff gestört, wenn dieser nicht (nach 3) genügend freie Cuproverbindung vorfindet. Die von allen wichtigste Umsetzung 1, von der das „Anspringen“ des ganzen Reaktionssystems, das ohne Cuprosalz nicht in Gang kommt, abhängt, hat nur eine geringe Geschwindigkeit, desgleichen die Umsetzungen 4 und 5.

Auch der Einfluß des Gehalts an Ammonkarbonat der Versuchslösung war zu berücksichtigen und zu untersuchen. Sollte die gewünschte Ausscheidung von festem Salz zustande kommen, so mußten die Gasreaktionen in der Lösung bei relativ hohen Konzentrationen an Ammonsalz, die unmittelbar an der Sättigungsgrenze lagen, ablaufen. Diese Umstände und die damit zusammenhängende, hohe Viskosität der Lösungen waren für die sehr geringe (physikalische) Löslichkeit des Kohlenoxyds, von der zunächst seine Absorption abhängt, nicht besonders günstig.

Um diese komplizierten Verhältnisse zu klären und überhaupt zu erkennen, ob die Möglichkeit einer kontinuierlichen Überführung von Kohlenoxyd in Ammonkarbonat bestand, haben wir eine Reihe von Vorversuchen ausgeführt, deren Ergebnisse folgende waren:

¹⁾ H. WIELAND, Ann. Physik 434 (1923), 185.

²⁾ Dies wird deutlich, wenn man die aus den einzelnen Knallgasaufnahmen verbleibenden Gemischreste analysiert. Je weiter die Ammonkarbonatbildung vorschreitet, desto mehr Sauerstoff wird aus dem Knallgas ($2\text{CO} + 1\text{O}_2$) absorbiert, während immer mehr Kohlenoxyd zurückbleibt (Gleichgewicht), da die Cuprosalzmenge durch den Sauerstoff mehr und mehr vermindert wird.

A. Die Frage, ob in den verwendeten Kupfer-II-salzlösungen die Aufnahme bzw. Oxydation von Kohlenoxyd auch ohne freies Ammoniak am nichtkomplexen Cu^{2+} -Ion vor sich geht, wurde am Kupfer-II-hydroxyd, das in Wasser suspendiert war und später auch in Gegenwart von Kupfermetall zur Umsetzung kam, negativ entschieden. Entsprechend trat bei Zugabe schon von 0,1 g Ammoniak zu 500 cm^3 Wasser, in dem 10 g Kupfer-II-hydroxyd enthalten waren, sogleich eine langsame, aber deutliche Kohlenoxydaufnahme ein, wobei sich allmählich Kupfer-I-oxyd zeigte. Wurde statt Kohlenoxyd ein Knallgasgemisch ($2\text{CO} + 1\text{O}_2$) aufgedrückt, so wurden in 100 Stunden über 250 cm^3 Gemisch aufgenommen.

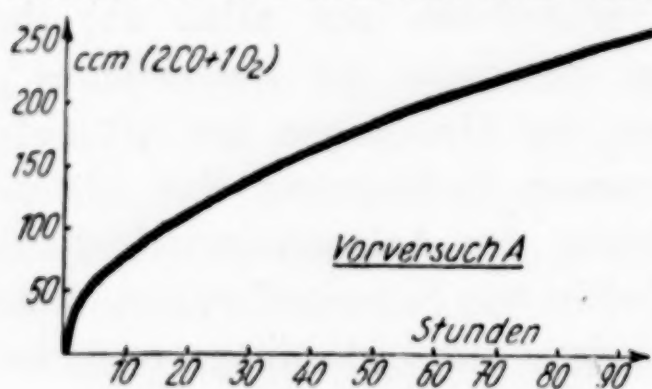


Abb. 1. Knallgasaufnahme im Vorversuch A

B. Im Zusammenhang mit dem Ergebnis von A wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Kupfermetall (statt Kupfer-II-hydroxyd) die Kohlenoxydaufnahme¹⁾ auch bei beliebig hoher Zugabe von freiem Ammoniak sehr gering bleibt. Dagegen wird ein Knallgasgemisch ($2\text{CO} + 1\text{O}_2$)

in 10 % Ammoniakwasser, das etwas Kupfermetall²⁾ enthält, rasch aufgenommen (1500 cm^3 in 32 Minuten). Hier verursacht der Sauerstoff das „Anspringen“, weil er zunächst am Kupfermetall Kupfer-I-oxyd³⁾ bildet, das dann in die angegebenen Reaktionen 2 und 3 übergeht. Die sogleich einsetzende Blaufärbung der Lösung läßt erkennen, daß die gerade gebildete Cuproverbindung vom Sauerstoff weiter zur Cupriverbindung oxydiert wird; erst bei längerem Stehen macht sich die reduzierende Wirkung des Kupfermetalls und Kohlenoxyds bemerkbar: die Lösung wird wieder farblos.

C. Um die Abscheidung von festem Ammonkarbonat aus der Versuchslösung zu erreichen, mußten die entsprechenden Mengen an Knallgas ($2\text{CO} + 1\text{O}_2$) auf eine bestimmt konzentrierte Versuchslösung von Kupfer-II-karbonat in Ammoniakwasser zur Einwirkung kommen. Hierbei konnte aber die Absorption der Knallgasmischung, die in der Lösung unter Oxydation des Kohlenoxyds (4) und Bildung

¹⁾ Die Auflösung von Kupfermetall in Ammoniakwasser bei Sauerstoff-(Luft)-Zufuhr ist von E. YAMASAKI, Science Reports of the Tohoku imp. Univ. Tokio I. 9 (1920), 169 beschrieben worden.

²⁾ In Form von dünnen Blechstreifen.

³⁾ Unter Ausschluß von Sauerstoff wird unter sonst gleichen Bedingungen kein Kupfer-I-oxyd gebildet.

von Ammonkarbonat weiter reagiert, unter Umständen behindert oder zum Stillstand gebracht werden:

- a) durch vollständige Erschöpfung an Cuproverbindung und
- b) durch zu hohe Konzentrationen an Ammonsalz in der Versuchslösung.

Zur Klärung dieser Fragen dienten folgende Versuche:

a) In einer Hempel-Pipette wurde eine Lösung von 275 cm^3 10% iges Ammoniakwasser, in der sich Kupfermetall (Blechstreifen von 100 cm^2 Oberfläche) befand, angesetzt. Bei der Aufnahme von wachsenden Mengen Knallgas ($2\text{CO} + 1\text{O}_2$) löste sich das Kupfer innerhalb von 15 Tagen auf. Darauf ging die täglich absorbierte Knallgasmenge zurück; die im Anfang sich regelmäßig über Nacht wieder einstellende Entfärbung der Lösung blieb zuweilen aus. Jetzt blieb die Versuchslösung 8 Tage in Ruhe stehen, um den langsam laufenden Umsetzungen 1 und 4 Zeit zu geben (Bildung von Kupfer-I-oxyd), und nahm dann wieder beträchtliche Mengen Knallgas auf. In längeren zeitlichen Abständen (6—10 Tage) wiederholten sich diese großen Absorptionen ziemlich regelmäßig, bis nach 3 Monaten keine Gasaufnahme mehr erfolgte und die Lösung blau gefärbt blieb: Der Bestand an Cuproverbindung war erschöpft. Weder durch reines Kohlenoxyd noch durch Ammoniakzuführung war die Versuchslösung wieder in Reaktion zu bringen. Erst die Zugabe von Cuproverbindung ($0,168 \text{ g Cu}$ in 100 cm^3 Lösung) brachte die Kohlenoxydaufnahme wieder in Gang. Hieraus geht deutlich hervor, daß die unbeschränkte Zuführung von Kohlenoxyd-knallgas schließlich die gesamte Cuproverbindung verbrauchen kann. Soll aber die gewünschte laufende Abscheidung von festem Ammonkarbonat erfolgen, so darf nach diesen Erfahrungen der Cuprosalzgehalt der Versuchslösung niemals ganz erschöpft werden; denn damit muß die Umsetzung des Knallgases an einem bestimmten Punkt endgültig zum Abschluß kommen. Daher mußte neben die Knallgasaufnahmen ein besonderer Vorgang geschaltet werden, der selbst möglichst große Mengen an Cuprosalz hervorbringen sollte, aber bei der Knallgasaufnahme die Bildung und Abscheidung des Ammonkarbonats nicht behindern durfte. Hierfür gab es ein besonders geeignetes Reduktionsmittel, nämlich das Kohlenoxyd selbst. Es war an sich der wichtigste Reaktionsteilnehmer und lieferte, während es reduzierend wirkte, dabei das gewünschte Karbonat, in das es durch Oxydation überging. Die Ausführungsform wird im folgenden noch beschrieben werden (vgl. Hauptversuch).

b) Die Einwirkung wechselnder Konzentrationen an Ammonsalz auf die Bildung von Cuprosalz und die Kohlenoxydaufnahme wurde an Cupriamminkarbonat-Lösungen in einer besonderen Versuchsreihe

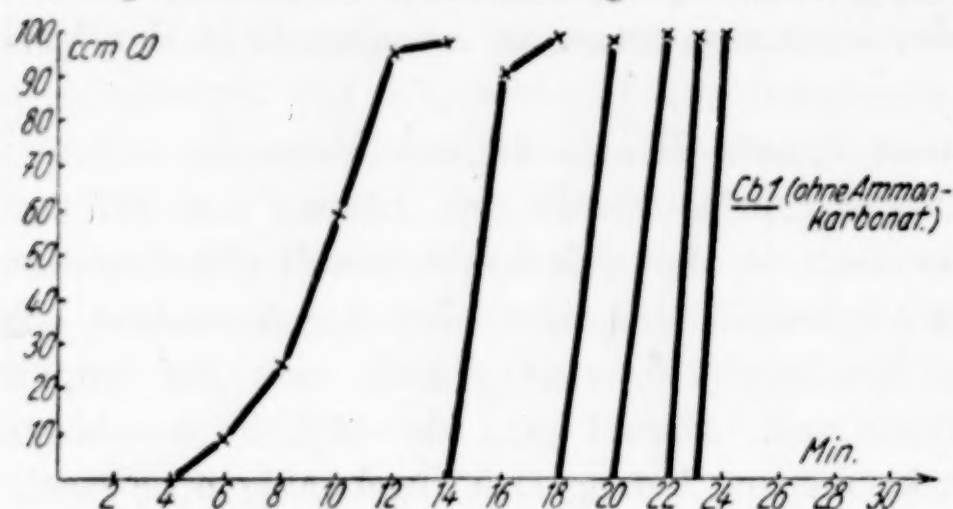


Abb. 2

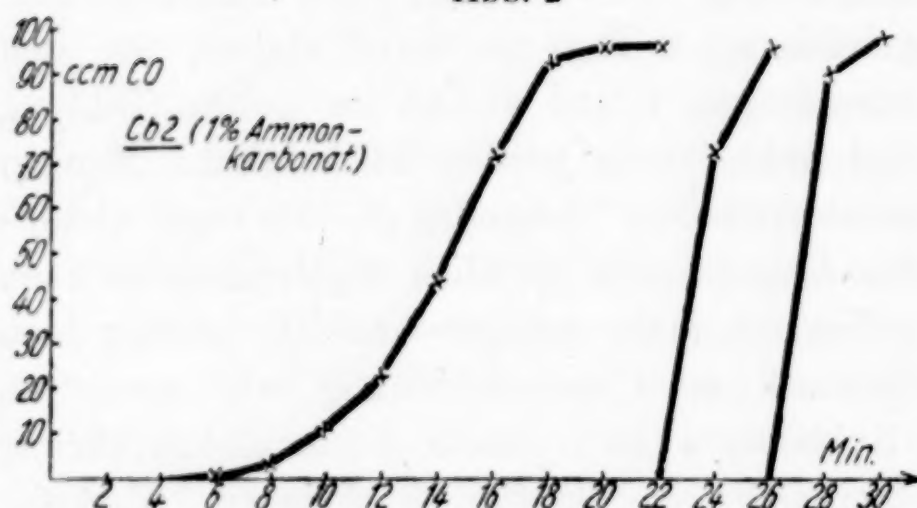


Abb. 3

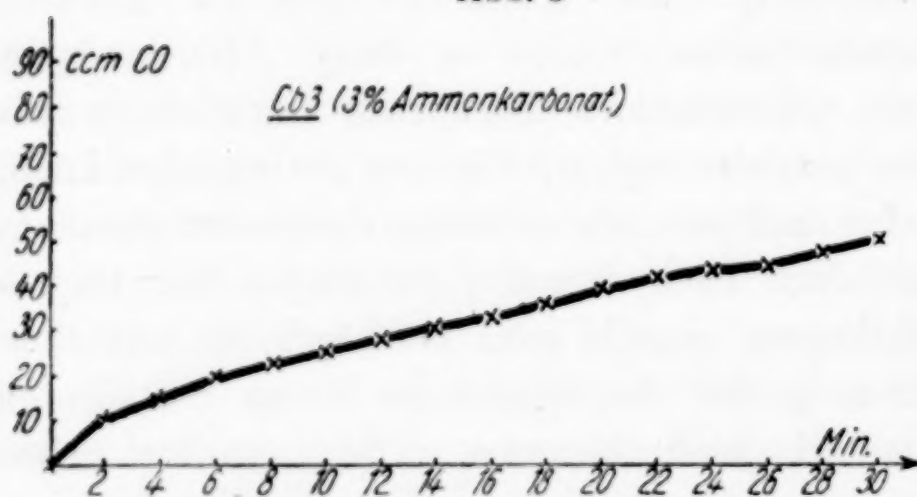


Abb. 4

Abb. 2—4. Einwirkung steigenden Ammonkarbonatgehalts der Versuchslösungen auf die Kohlenoxydaufnahmen

damit die Ammonkarbonatbildung wieder in Gang gesetzt werden.

Hauptversuch: Die laufende Abscheidung von festem Ammonkarbonat geht leicht in folgender Weise vor sich: 40 g Kupferkarbonat werden in einen Liter Ammoniakwasser (etwa 12%) eingetragen, wobei es fast vollständig in Lösung geht. Gleichzeitig

(vgl. Versuchsteil) mit folgendem Ergebnis bestimmt: Enthält die Lösung mehr als 3% der zur Sättigung notwendigen Ammonkarbonatmenge, so bleibt die Cuprosalzbildung aus, und Kohlenoxyd wird nicht mehr aufgenommen. Hieraus geht wiederum hervor, daß die Aufnahme von Kohlenoxydknallgas nicht bis zur Erschöpfung an Cuprosalz fortgesetzt werden darf; sonst kann die unentbehrliche Cuproverbindung nicht mehr durch Kohlenoxyd, sondern nur noch durch Kupfermetall oder große Cuprosalzzusätze aufgebracht und

wird Ammonkarbonat bis zur Sättigung¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt. Die umgekehrt filtrierte Lösung wird in einer Druckflasche unter Stickstoff mit Kupfermetall reduziert, bis das Gleichgewicht Kupfer—Cupro—Cupri-Verbindung sich bei gewöhnlicher Temperatur eingestellt hat²⁾; hierzu ist etwa 1 Monat erforderlich. Von dieser fertigen Lösung wurden 250 cm³ mit Stickstoff in eine Hempel-Pipette gedrückt³⁾. Darauf erfolgte binnen 60 Tagen eine Aufnahme von 4,5 Liter Kohlenoxydknallgas ($2\text{CO} + 1\text{O}_2$); hierbei wurden schon nach 4 Tagen die ersten Ammonkarbonatkristalle sichtbar⁴⁾. Dann nahm die Knallgasaufnahme langsam ab; es liegt dies an der geringen Geschwindigkeit der Reaktion 4. Verlängert man daher die Pausen zwischen den einzelnen Absorptionen, so steigt die Knallgasaufnahme wieder an, weil hierfür in erster Linie die inzwischen anwachsende Cuprosalzmenge bestimmend bleibt.

Nach 32 Tagen wurden die Ammonsalkristalle, die etwa 10 g ausmachten, aus der Lösung entfernt, ohne daß diese mit Sauerstoff in Berührung kam, und qualitativ als Ammonkarbonat identifiziert; die quantitative Bestimmung ergab, daß bereits ein Teil des Salzes in Ammonbikarbonat übergegangen war.

Um die Knallgasaufnahme wieder zu steigern, wurde am 54. Tage der durch die Ausbringung des Ammonsalzes verursachte Ammoniakverlust durch Zugabe von Ammoniakgas im Überschuß (etwa 6 Liter) zur Versuchslösung ausgeglichen. Trotzdem ging die Knallgasaufnahme weiter zurück. Offenbar war nicht mehr genügend Cuprosalz verfügbar. Daher wurde jetzt unvermisches Kohlenoxyd im Überschuß aufgedrückt, das nach anfangs langsamer Absorption schließlich in wachsenden Mengen (insgesamt 3,15 Liter) aufgenommen wurde, bis nach insgesamt 79 Versuchstagen die Lösung entfärbt war.

Darauf wurden binnen 3 Tagen 420 cm³ Knallgas aufgenommen. Um jetzt eine beschleunigte Absorption von unvermischem Sauer-

¹⁾ Diese Vorsättigung mit Ammonkarbonat diente lediglich der Zeitersparnis und hätte auch in genügend langer Zeit durch Umsetzung von Kohlenoxydknallgas in der Versuchslösung erreicht werden können. Entsprechend ist hier am Anfang der Versuchsreihe auch die Cuprosalzbildung ebenso einfach und schnell durch Zugabe von Kupfermetall erreicht worden.

²⁾ Durch laufend wiederholte Bestimmungen von Cupro- und Cupri-Verbindung ermittelt.

³⁾ Wir haben die Hempel-Pipette als Absorptionsgefäß beibehalten, da auch alle unsere früheren Kohlenoxyduntersuchungen damit ausgeführt worden sind.

⁴⁾ Die mit Ammonkarbonat gesättigte Lösung war bei 21° angesetzt worden; die Abscheidung ging durchweg bei höheren Temperaturen vor sich.

stoff, der die vorliegende, relativ hohe Kohlenoxydsättigung der Versuchslösung ausgleichen sollte, zu erreichen, mußten zunächst 500 cm^3 Sauerstoff aufgenommen werden. Dabei wurde aber mehr Kohlenoxyd gasförmig entbunden als Sauerstoff absorbiert; es dauerte mehrere Tage, bis dieses ungleichförmige Gemisch in der Lösung

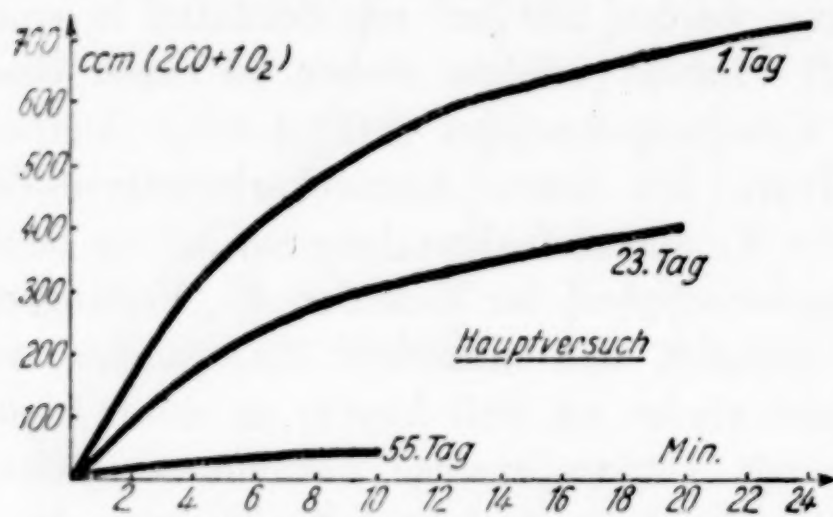


Abb. 5. Knallgasaufnahmen im Hauptversuch

verschwunden war. Unmittelbar anschließend wurden laufend und verhältnismäßig schnell $5,1$ Liter Knallgas aufgenommen. Am 110. Versuchstage schied sich wieder festes Ammonkarbonat aus, das wahrscheinlich infolge Übersättigung länger als

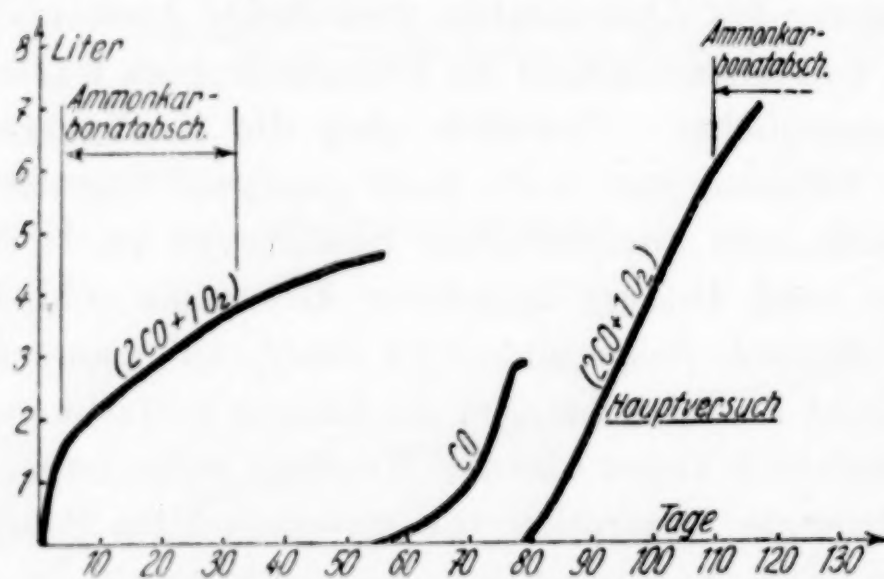


Abb. 6. Ammonkarbonatabscheidungen im Hauptversuch

erwartet in Lösung geblieben war. Die Menge des ausgeschiedenen Salzes nahm in den folgenden Tagen zu, während die Knallgasaufnahmen langsam zurückgingen. Der Versuch läuft zur Zeit noch und soll längere Zeit weitergeführt werden. Nach der

nächsten Ausbringung des Ammonkarbonats, nach Ammoniakergänzung und Kohlenoxydsättigung wird wieder mit Knallgas gesättigt werden, um dann die dritte Abscheidung von festem Ammonsalz zu erzielen; zumal durch tiefere Versuchstem-

peraturen können die Abscheidungen wesentlich beschleunigt werden. Der Wechsel von Kohlenoxydknallgas- und Kohlenoxydaufnahmen zeigt, daß die laufende Überführung von Kohlenoxyd in Ammonkarbonat mit nachfolgender Abscheidung dieses Salzes unter einfachen Bedingungen zu erreichen ist. Vorauszusetzen ist hierfür, daß der Cuprosalzgehalt der Lösung nicht vollständig verbraucht wird; dies ist außer an den Analysen der

Gasreste auch an der sinkenden Knallgasaufnahme rechtzeitig zu erkennen.

Versuchsteil

Die Versuchsanordnungen und die Handhabung der Versuche sind größtenteils schon in unseren früheren Mitteilungen¹⁾ beschrieben worden, auf welche verwiesen wird. Alle Versuche gingen bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck vor sich. Zur Verwendung kamen reines Kohlenoxyd, das laboratoriumsmäßig in bekannter Weise hergestellt war, reiner Elektrolytsauerstoff und reiner Stickstoff (Glühlampenstickstoff). Die den Kurvenbildern zugrunde liegenden Volumenangaben sind, um eine einheitliche, vergleichbare Darstellungsweise zu schaffen, reduziert angegeben worden.

Die Herstellung der Versuchslösungen ist bereits früher¹⁾ beschrieben worden. Die Lösungen befanden sich in Druckflaschen (Vorversuch A und B) oder in Hempel-Pipetten, die dauernd und gleichmäßig maschinell geschüttelt wurden. Um das Durchwandern des Kohlenoxyds durch die Sperrflüssigkeit (Ammoniakwasser) zu

Versuchslösungen (Pipettenfüllungen meist 250 cm³)

Vorversuch A: 10,4 g Kupferhydroxyd in 495 cm³ Wasser.

Vorversuch B: Kupferblech mit 962 cm² Oberfläche in 550 cm³ Wasser.

Vorversuch C: a) Kupferblech mit 100 cm² Oberfläche in 275 cm³ Ammoniakwasser (etwa 22%).

b) vgl. folgende Tabelle.

| Versuch | Versuchslösung | Ammonkarbonatgeh. in % der zur Sättigung erforderl. Menge | Kohlenoxyd wird absorbiert |
|---------|--|---|--|
| C b 1 | 350 cm ³ mit 14 g Kupferkarbonat in 12,5 % Ammoniakwasser | ohne Ammonkarbonat | nach 4 Minuten |
| C b 2 | 250 cm ³ mit 10 g Kupferkarbonat und 1,5 g Ammonkarbonat in 12,5 % Ammoniakwasser | 1 % | nach 4 Minuten, aber dann langsamer als C b 1 |
| C b 3 | wie C b 2, aber mit 4,5 g Ammonkarbonat | 3 % | nach mehreren Stunden |
| C b 4 | wie C b 2, aber mit 15 g Ammonkarbonat | 10 % | langsam, aber nur nach Zugabe von ammoniakalischer Kupfer-I-oxydlösung |
| C b 5 | wie C b 2, aber mit Ammonkarbonat kalt gesättigt, insgesamt 275 cm ³ Lösung ²⁾ | 100 % | schnell, aber nur nach Zugabe von Kupfermetall |

¹⁾ l. c.

²⁾ Von geringen Rückständen wurde abfiltriert.

vermeiden, blieben die Pipetten — außer während der Absorptionen — an beiden Enden dauernd verschlossen.

Als Kupferverbindungen kamen reines Hydroxyd (mit 61,7% Cu) und Karbonat ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) zur Anwendung, desgleichen reines Kupfermetall in dünnen Blechstreifen. Alle gas- und maßanalytischen Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren ausgeführt.

Hauptversuch: 10 g Kupferkarbonat in 250 cm³ Ammoniakwasser (12,5%), mit festem Ammonkarbonat bei 21° gesättigt und bei Beginn Kupferblechstreifen (100 cm² Oberfläche) zugegeben. Nach Einstellung des Gleichgewichts (etwa 4 Wochen später) wurde die Lösung vom Kupfermetall getrennt und enthielt dann 3,083 g Cu und 0,137 g Cu⁺⁺ in 100 cm³ Lösung.

Zusammenfassung

Die Überführung von Kohlenoxyd durch Sauerstoff in Ammonkarbonat geht bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck in ammoniakalischen Kupferkarbonatlösungen so lange vor sich, wie diese Cuprosalz enthalten. Um laufende Abscheidungen von festem Ammonkarbonat zu erreichen, muß die Versuchslösung mit diesem Ammonsalz gesättigt werden. Hierzu sind entsprechend große Mengen an Kohlenoxyd und Sauerstoff — zweckmäßig als Knallgasmischung — aufzunehmen, von denen der Sauerstoff allmählich das ganze Cuprosalz oxydieren kann; damit käme die Ammonkarbonatbildung zum Stillstand. Schaltet man daher zwischen die Knallgasaufnahmen in regelmäßigem Wechsel die Absorption von unvermishtem Kohlenoxyd, die Cuprosalz liefert, ein, so wird die Ammonkarbonatbildung lediglich unterbrochen. Das feste Ammonkarbonat scheidet sich nach der in der Versuchslösung wachsenden Sättigung ab. Ammoniakgas und nötigenfalls Sauerstoff müssen nach Maßgabe des in der Versuchslösung umgesetzten Kohlenoxyds ergänzt werden.

In den beschriebenen Untersuchungen, welche fortgesetzt werden, wird eine einfache Ausführungsform dafür wiedergegeben, daß ein Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemisch (Knallgas) mit Hilfe von ammoniakalischen Kupfersalzlösungen fortlaufend in Ammonkarbonat überführt und letzteres in fester Form abgeschieden wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir aufrichtig für die Hergabe von Arbeitsmitteln.

Berlin, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1938.

Über die Quecksilberanfälligkeit des Aluminiums

Von H. LICHTENBERG

Mit 3 Abbildungen im Text

Aus HgCl_2 -Lösungen scheidet Aluminium unter Amalgambildung Quecksilber ab. Nach KREMANN und MÜLLER¹⁾ überzieht sich ein Aluminiumdraht in gesättigter HgCl_2 -Lösung mit einer glänzenden Quecksilberschicht. An der Luft wachsen aus den so behandelten Drähten lange, weiße Bärte von Al_2O_3 heraus. Wasser wird von den amalgamierten Drähten unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. In verdünnten Lösungen verläuft die Amalgamierung wesentlich langsamer. Aluminium kann jedoch auch noch durch Behandeln mit stark verdünnten HgCl_2 -Lösungen (1 Teil HgCl_2 auf 100 000 Teile H_2O) aktiviert werden²⁾.

Quantitative Angaben über die durch die Aktivierung des Aluminiums durch Einwirkung verdünnter HgCl_2 -Lösung hervorgerufene, beschleunigte Oxydation an der Luft sind nicht bekannt. Es war daher von Interesse, die Geschwindigkeit der Oxydation von aktiviertem Aluminium zu untersuchen. E. KOHN-ABREST und RIVERA-MALTES³⁾ fanden, daß Aluminium mit einem Cu-Gehalt von 0,1% Cu nicht mehr aktiviert werden kann. Im folgenden ist daher auch untersucht worden, ob und wie sich die Oxydationsgeschwindigkeit von durch HgCl_2 aktiviertem Aluminium mit zunehmendem Cu-Gehalt — und in Erweiterung dessen — mit wachsendem Fe- und Si-Gehalt ändert.

Wie schon mitgeteilt, wachsen aus den mit HgCl_2 -Lösung behandelten Proben Bärte aus Al_2O_3 heraus. Die Proben werden schwerer, denn es wird Sauerstoff aus der Luft und — wie sich im Laufe der Untersuchung zeigte — auch Wasser gebunden. Aus der Gewichtszunahme mit der Zeit müssen sich daher Gesetzmäßigkeiten über die Geschwindigkeit der Oxydbildung ableiten lassen.

¹⁾ R. KREMANN u. R. MÜLLER, Z. Metallkunde **12** (1920), 291.

²⁾ P. NICOLARDOT, Bull. Soc. chim. (4) **11** (1912), 410.

³⁾ E. KOHN-ABREST u. RIVERA-MALTES, Compt. rend. **154** (1912), 1600.

Zur Verfolgung der Gewichtszunahme diente eine einfache Versuchsanordnung. Ein in HgCl_2 -Lösung aktivierter Aluminiumdraht wird in Wasser abgespült, getrocknet und nach bestimmten Zeitabschnitten gewogen.

Untersucht wurden Aluminiumdrähte verschiedenen Reinheitsgrades (vgl. Tabelle 1), die vor dem Einbringen in HgCl_2 -Lösung

Tabelle 1
Zusammenstellung der zur Untersuchung benutzten Drähte¹⁾

| Draht-Nr. | Reinheitsgrad in % Al | Cu-Gehalt in % | Si-Gehalt in % | Fe-Gehalt in % |
|-----------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 99,8 | 0,04 | 0,08 | 0,08 |
| 2 | 99,912 | 0,008 | 0,04 | 0,04 |
| 3 | 99,935 | 0,01 | 0,005 | 0,05 |
| 4 | 99,948 | 0,02 | 0,02 | 0,012 |
| 5 | 99,955 | 0,03 | 0,01 | 0,005 |
| 6 | 99,979 | 0,008 | 0,01 | 0,003 |
| 7 | 99,986 | 0,002 | 0,008 | 0,004 |
| 8 | 99,996 | 0,0009 | 0,0007 | 0,002 |

mittels 10% iger Natronlauge von 20° C 5 Minuten lang gebeizt, zur Neutralisierung etwa noch vorhandener Laugenreste eine Minute lang in 1% ige Salzsäure getaucht und anschließend gewässert wurden. Die Drähte (Herstellung der Drähte aus Gußblöcken vgl. weiter unten) wurden dann 10 Minuten lang in 0,01% ige HgCl_2 -Lösung von 20° C gebracht, gewässert und mit einem Baumwolltuch trocken gerieben. Die so behandelten Drähte müssen möglichst schnell auf die Waagschale gelegt werden, da die Oxydation schon nach einer Minute merklich einsetzt. Jeweils in Abständen von einer Minute, später in Abständen von 5 Minuten, wurde die Gewichtszunahme abgelesen. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Tabelle enthält außerdem Angaben über die Feuchtigkeit und die Temperatur der Luft im Waagengehäuse.

Auswertung der Versuchsergebnisse: Trägt man die in Tabelle 2 angegebenen Werte graphisch auf und zwar auf der Abszisse die Gewichtszunahme in mg, auf der Ordinate die Zeit in Minuten, so erhält man Kurven parabolischem Verlaufs (vgl. Abb. 1). Ähnliche Kurven werden für die Absorption eines Gases durch ein Metall mit anschließender Reaktion des Gases mit dem Metall erhalten^{2, 3)}. Diese Kurven können durch folgenden Ausdruck beschrieben werden

$$G_1 = k \cdot \sqrt{t_1}$$

¹⁾ Abmessungen der Drähte: Länge 38 mm, Durchmesser 2,48 mm.

²⁾ WARD, Proc. Roy Soc. **133** (1931), 522.

³⁾ CUNNET u. HARTNESS, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935), 1631.

Tabelle 2

Oxydationsgeschwindigkeit von aktiviertem Aluminium an der Luft.

Feuchtigkeit: 37,7%, Temperatur: 24,6° C

| Zeit in Min. | Draht Nr. 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------|-----------------------|------|-----|------|------|------|------|------|
| | Gew.-Zunahme in mg | mg | mg | mg | mg | mg | mg | mg |
| 1 | 0,0 | 0,2 | 0,3 | 1,8 | 2,2 | 2,6 | 2,3 | 0,6 |
| 4 | 1,5 | 1,5 | 1,6 | 3,2 | 6,5 | 4,5 | 3,7 | 1,9 |
| 9 | 3,8 | 3,6 | 3,6 | 5,4 | 5,3 | 6,5 | 5,8 | 4,4 |
| 16 | 6,0 | 6,0 | 5,0 | 7,7 | 7,7 | 8,6 | 8,1 | 7,7 |
| 25 | 8,0 | 8,6 | 7,7 | 9,8 | 9,7 | 10,5 | 10,2 | 10,3 |
| 36 | 9,9 | 10,3 | 9,2 | 11,9 | 11,9 | 12,9 | 12,8 | 12,9 |
| 49 | 10,2 | 12,1 | 9,9 | 13,5 | — | 13,7 | 14,6 | 16,0 |
| 64 | — | 12,2 | — | — | — | 13,8 | 16,1 | 18,4 |
| 81 | — | 12,3 | — | — | — | 14,2 | — | — |
| 100 | — | 12,3 | — | — | — | 14,4 | — | — |
| 313 | 10,2 | — | — | — | — | — | — | — |

wobei G_1 , die Gewichtszunahme in mg zur Zeit t_1 , k eine Konstante und t_1 die Zeit in Minuten von Beginn des Versuches an ist. Trägt man auf der Ordinate G und auf der Abszisse \sqrt{t} auf, so muß für den die Oxydationsgeschwindigkeit bestimmenden Teil der Kurve eine Gerade erhalten werden, deren Steigung gleich k ist. In Abb. 2 ist dies für die an Draht 2 ermittelten Versuchsergebnisse geschehen. Es ergaben sich in der Tat auch bei den übrigen Drähten gerade Linien. Mit zunehmender Versuchsdauer wird die Gewichtszunahme der aktivierten Aluminiumdrähte immer geringer und schließlich bleibt das Gewicht der Drähte konstant, wie durch einen zweitägigen Versuch ermittelt wurde.

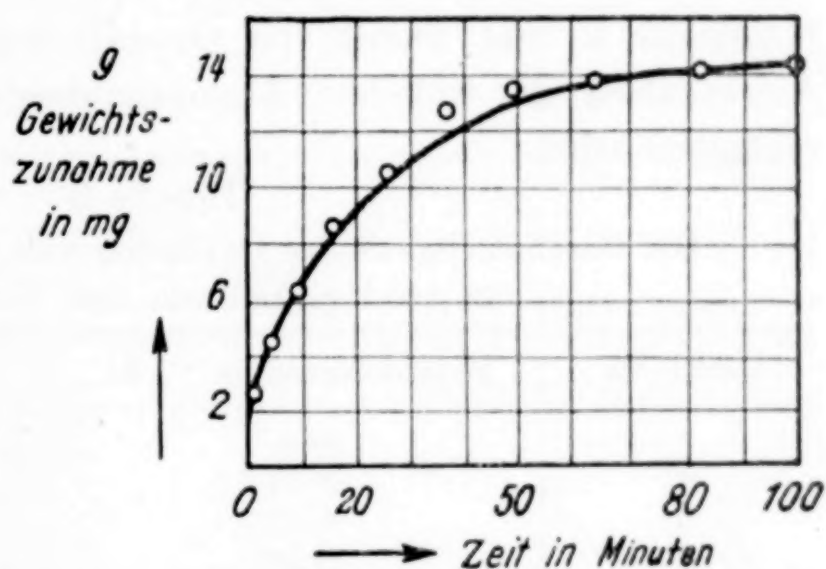
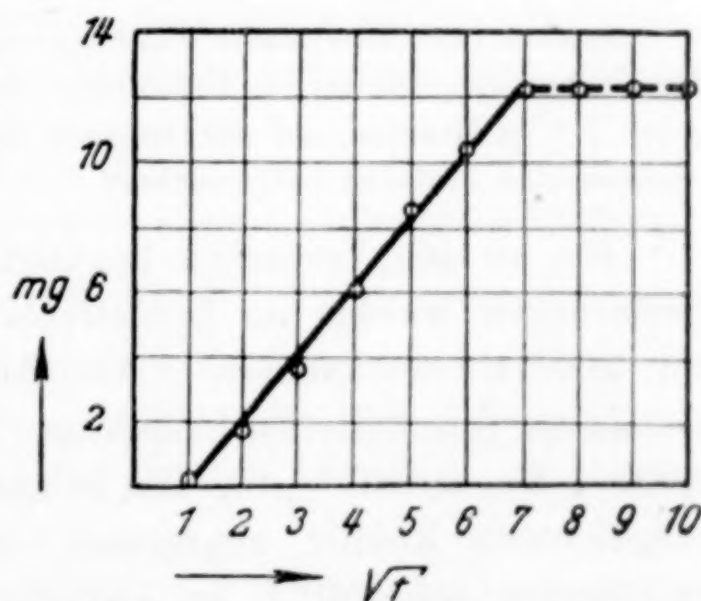
Abb. 1. Die Gewichtszunahme eines durch HgCl_2 -Lösung aktivierten Aluminiumdrahtes in Berührung mit Luft

Abb. 2. Gewichtszunahme des aktivierten Aluminiumdrahtes Nr. 2 in Berührung mit Luft

In der graphischen Darstellung der Abb. 2 macht sich diese Beobachtung durch eine Richtungsänderung der Geraden bis zum Gleichlauf mit der X-Achse bemerkbar. Vom Punkt der Richtungsänderung an ist nur noch eine geringfügige Gewichtszunahme zu verzeichnen und die Gerade verläuft mit steigender Versuchsdauer parallel zur X-Achse.

Die Konstante k kann leicht ermittelt werden, da sie gleich dem Tangens des Winkels ist, den die Gerade mit der positiven Richtung der X-Achse bildet. Sie bewegt sich in den untersuchten Fällen zwischen 0,20 und 0,27 (vgl. Anmerk., Tabelle 3). Die Veränderung von k mit zunehmendem Reinheitsgrad ist gering, jedoch deutlich erkennbar. Beim reinsten Aluminium (99,996% Al) wurde für k 0,27 und beim 99,8% igem Aluminium 0,20 gefunden (vgl. Tabelle 3).

Es war nun interessant zu untersuchen, in welchem Maße die Konstante k und damit die Oxydationsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit der üblichen Aluminiumbegleiter, z. B. Cu, Fe und Si verändert wird.

Tabelle 3

Die Geschwindigkeit der Oxydation von aktiviertem Aluminium
in Abhängigkeit von dem Reinheitsgrad

| Draht Nr. | Reinheitsgrad in % Al | k graphisch ermittelt | |
|-----------|-----------------------|-------------------------|------|
| 1 | 99,8 | k_1 | 0,20 |
| 2 | 99,912 | k_2 | 0,20 |
| 3 | 99,935 | k_3 | 0,20 |
| 4 | 99,948 | k_4 | 0,23 |
| 5 | 99,955 | k_5 | 0,20 |
| 6 | 99,979 | k_6 | 0,22 |
| 7 | 99,986 | k_7 | 0,27 |
| 8 | 99,996 | k_8 | 0,27 |

Anmerk.: Die Konstanten wurden graphisch ermittelt. Bei der Aufzeichnung der Versuchsergebnisse zur Ermittlung der Konstanten wurde auf der Abszisse \sqrt{t} in Minuten, auf der Ordinate die mg-Gewichtszunahme in zehnfach verkleinerten Maßstab aufgezeichnet.

Die zu den Versuchen benötigten Al-Cu-, Al-Fe- und Al-Si-Legierungen wurden im Kohletiegel mittels eines Widerstandsofens bei 900° C erschmolzen. Als Ausgangsmaterial diente Reinstaluminium französischen Ursprungs. Zusammensetzung: 0,0009% Cu, 0,002% Fe, 0,0007% Si. Die Schmelzen wurden in eine auf 150° C vorgewärmte Kokille abgegossen und vor der Weiterverarbeitung 16 Stunden bei 450° C im Luftofen geglüht. Hierauf wurden die Gußblöcke in 19 Stufen auf 2,48 mm heruntergezogen. Die Drähte mit 1% Fe und 5% Si waren sehr hart und mußten während des

Ziehens bei 500° C zweimal zwischengeglüht werden. Die so erhaltenen Versuchsdrähte von 3,8 cm Länge wurden, wie schon oben beschrieben, vor der Aktivierung in 0,01% iger HgCl_2 -Lösung in 10% iger Natronlauge 5 Minuten lang gebeizt, zur Neutralisation etwa noch anhaftender Laugenreste 1 Minute lang in 1% ige Salzsäure gebracht und gründlich gewässert. Die Drähte wurden anschließend mit einem Baumwolltuch trocken gerieben und möglichst schnell auf die Waagschale der Analysenwaage gelegt. Bei der Verfolgung der Gewichtszunahme mit der Zeit konnte das Wurzelgesetz erneut bestätigt werden. Die Versuchsdaten wurden, wie schon angegeben, ausgewertet und als den Vorgang kennzeichnende Größe die Konstante k in Beziehung zum Kupfer-, Eisen-, bzw. Siliziumgehalt gesetzt.

Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich ist, wird die Oxydationsgeschwindigkeit des aktivierten Aluminiums an der Luft mit zu-

Tabelle 4

| k | % Cu |
|---|---------------------------------------|
| 0,27 | 0,0009 |
| 0,23 | 0,02 relative Feuchtigkeit |
| 0,004 | 0,1 der Luft in %: 44 ¹⁾ |
| 0,006 | 0,1 Lufttemperatur 23°C ¹⁾ |
| Die Oxydationsgeschwindigkeit ist sehr klein geworden, und kann als 0 bezeichnet werden | 0,2 |

nehmendem Kupfergehalt kleiner. Aluminium mit einem Cu-Gehalt von 0,2% Cu läßt sich nicht mehr aktivieren. Auch ein steigender Gehalt an Eisen vermindert die Aktivierungsfähigkeit. Bei einem Gehalt von 1% Fe kann Aluminium also durch 0,01% ige HgCl_2 -Lösung, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, nicht mehr aktiviert werden.

Tabelle 5

| k | % Fe |
|---|---------------------------------------|
| 0,27 | 0,002 |
| 0,20 | 0,02 relative Feuchtigkeit |
| 0,22 | 0,05 der Luft in %: 42 ²⁾ |
| 0,11 | 0,1 Lufttemperatur 23°C ²⁾ |
| Die Oxydationsgeschwindigkeit ist sehr klein geworden, und kann als 0 bezeichnet werden | 1,0 |

¹⁾ Mittelwert aus 7 Messungen.

²⁾ Mittelwert aus 4 Messungen.

Bei der Untersuchung von Aluminium-Drähten mit zunehmendem Siliziumgehalt zeigte sich ebenfalls eine Verzögerung der Oxydationsgeschwindigkeit.

Die Ausbildung einer Oxydschicht, erkennbar an einer geringen Gewichtszunahme, ist jedoch bis zu einem Gehalt von 5% Si bemerkbar. Tabelle 6 gibt die bei Al-Si-Legierungen gefundenen Ergebnisse wieder.

Tabelle 6

| <i>k</i> | % Si | |
|--|--------|-----------------------------------|
| 0,27 | 0,0007 | |
| 0,22 | 0,05 | |
| 0,22 | 0,1 | relative Feuchtigkeit |
| 0,04 | 0,5 | der Luft in %: 43 ¹⁾ |
| 0,04 | 1,0 | Lufttemperatur 23°C ¹⁾ |
| Die Oxydationsgeschwindigkeit ist sehr gering geworden, und kann als 0 bezeichnet werden | 5,0 | |

Es kann angenommen werden, daß in der Konstanten *k* weitere für den vorliegenden Versuch als konstant anzusehende Faktoren enthalten sind und zwar: Die Größe der Drahtoberfläche, der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, der Sauerstoffgehalt der Luft u. a. Auf eine genaue Bestimmung der in der Konstanten *k* enthaltenen Faktoren wurde verzichtet. Es soll dies Gegenstand einer späteren Untersuchung sein.

Da in der Literatur widersprechende Angaben^{2,3)} über die bei der Reaktion von amalgamiertem Aluminium mit der Luft entstehenden Reaktionsprodukte vorliegen, war es wünschenswert, durch einige einfache Versuche die Reaktionsprodukte zu identifizieren. Es wäre hierzu die Frage zu beantworten, ob das durch Behandlung von Aluminium mit HgCl₂ auf der Metalloberfläche gebildete Aluminium-Amalgam durch das in der Luft enthaltene Wasser zersetzt, oder ob das aktivierte Aluminium direkt durch den Luftsauerstoff oxydiert wird. Zur Entscheidung dieser Frage wurden folgende Versuche unternommen:

1. In eine Gaspipette wurde ein aktivierter Aluminiumdraht eingebracht. Der Draht blühte aus. Nach einer Versuchsdauer von 10 Minuten wurde der Hahn der Gaspipette unter Wasser geöffnet. Das Wasser wird in die Gaspipette hineingedrückt. Es ist also ein Bestandteil der Luft, entweder der Wasserdampf oder der

¹⁾ Mittelwert aus 5 Messungen.

²⁾ C. JEHN u. A. HENZE, Arch. Pharm. (3) 6 (1875), 19.

³⁾ P. R. JOURDAIN, Compt. rend. 150 (1910), 394.

Sauerstoff, verbraucht worden. Eine Bestimmung des Sauerstoffs in der Gaspipette ergab 19,55 Vol.-% Sauerstoff gegenüber 20,93 Vol.-% Sauerstoff in der Außenluft. Es ist bei der Berührung von Luft mit dem amalgamierten Aluminiumdraht Sauerstoff verbraucht worden.

Der Wasserstoffgehalt der Außenluft beträgt etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Vol.-%. In der Gaspipette befanden sich nach der Reaktion 0,03 Vol.-% Wasserstoff; d. h. Aluminium-Amalgam hat in geringem Maße mit Wasser reagiert unter Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und H_2 .

2. Eine Bestimmung des Wassergehalts der Reaktionsprodukte von aktiviertem Aluminium mit der Luft ergab 18% H_2O . Ein Wassergehalt von 18% entspricht etwa dem Wassergehalt

des Böhmits $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es ist jedoch anzunehmen, daß das Wasser den Reaktionsprodukten nur angelagert ist, denn wie aus den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der Abb. 3 ersichtlich, reflektieren die Reaktionsprodukte und γ -Oxyd (Al_2O_3) das Röntgenlicht in gleicher Weise. Die Reaktionsprodukte sind jedoch feinkristallin, so daß nur die stärkste Linie auf dem Film sichtbar wird. Für eine Anlagerung von Wasser an γ -Oxyd spricht auch die Tatsache, daß Al_2O_3 hygroskopisch ist und erst durch

längeres Glühen bei 300° C vollkommen entwässert werden kann¹⁾. In Abb. 3 fällt die große Ähnlichkeit zwischen den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen einer anodisch erzeugten Oxydschicht (Eloxal-Schicht) und den Reaktionsprodukten von aktiviertem Aluminium auf.

Von E. BELWE²⁾ ist aber nachgewiesen worden, daß bei der Durchstrahlung dünner Aluminiumoxydschichten mit schnellen Elektronen Interferenzen beobachtet werden, die Schlüsse auf die Struktur der Oxyde zulassen. Anodisch erzeugte Oxydschichten erweisen

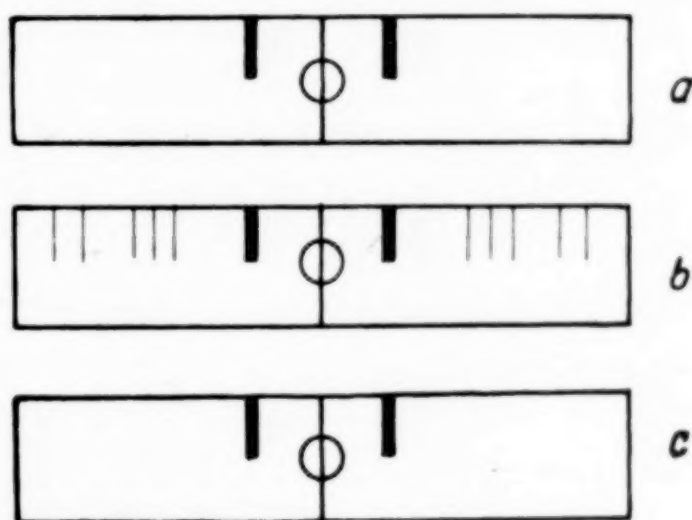


Abb. 3

DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen von:

- a) Reaktionsprodukten von aktiviertem Aluminium mit der Luft,
- b) γ -Oxyd (Al_2O_3) aus technischem Tonerdehydrat durch 2-stündiges Glühen bei 600° C gewonnen,
- c) einer anodisch auf Aluminium erzeugten Oxydschicht.

¹⁾ E. KLEVER, Trans. ceram. Soc. **29** (1930), 149.

²⁾ E. BELWE, Z. Physik **100** (1936), 192–96.

sich als aus sehr feinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgebaut. Es kann daher mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß auch die Reaktionsprodukte von aktiviertem Aluminium mit der Luft aus γ -Oxyd bestehen.

3. In getrockneter Luft bildet sich auf aktivierten Aluminiumdrähten nur eine ganz schwache Oxydschicht aus. Zur Trocknung wurde die zum Versuch benutzte Luft durch vier Waschflaschen, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt waren, geleitet.

4. Im getrockneten Wasserstoffstrom zeigen sich nur ganz geringe Ausblühungen, die wahrscheinlich durch geringe Mengen von Feuchtigkeit auf der Drahtoberfläche hervorgerufen werden. Bringt man den unter Wasserstoff liegenden Draht an die Luft, so wachsen wieder lange Bärte von Al_2O_3 aus dem Draht heraus.

Aus den angegebenen Versuchen können folgende Schlüsse gezogen werden. Eine lebhafte Oxydation von amalgamiertem Aluminium an der Luft findet nur bei Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff statt. Es ist wahrscheinlich, daß sich bei der Berührung von aktiviertem Aluminium mit Luft zuerst das γ -Oxyd bildet, an das Wasser angelagert wird.

Zusammenfassung

Die Geschwindigkeit der Reaktion von amalgamiertem Aluminium mit der Luft wird durch die Gleichung $G_1 = k \sqrt{t_1}$ bestimmt, wobei G_1 die Gewichtszunahme des aktivierten Aluminiums an der Luft, k eine Konstante und t_1 die Versuchsdauer ist. Es wird eine Gesetzmäßigkeit zwischen der Konstanten k und dem Reinheitsgrad des aktivierten Aluminiums aufgezeigt.

Mit zunehmendem Gehalt an Cu, Fe und Si nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit von mit HgCl_2 -Lösung aktiviertem Aluminium ab. Aluminium mit einem Gehalt von 0,2% Cu, 1% Fe und etwa 5% Si kann nicht mehr merklich durch die Einwirkung von Luft (angegebener Feuchtigkeit) oxydiert werden.

Durch einige einfache Versuche wird gezeigt, daß an der Reaktion von amalgamiertem Aluminium mit der Luft Wasser und Sauerstoff beteiligt sind. Das wahrscheinlich zuerst gebildete γ -Oxyd nimmt Wasser aus der Luft auf und lagert es an.

Der Vereinigte Aluminium-Werke A.G., Lautawerk bin ich für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Lautawerk, Forschungsstelle d. Vereinigte Aluminium-Werke A.G.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1938.

Bestimmung der inneren Reibung von Roh- und Gußeisen nach den Torsionsverfahren

Von E. DIEPSCHLAG und O. GESSNER¹⁾

Mit 7 Abbildungen im Text

Verschiedene Verfahren. — Anwendbarkeit. — Torsionsverfahren. — Frühere Viskositätswerte. — Eigene Messungen. — Folgerungen.

Die innere Reibung, Zähigkeit oder Viskosität ist eine Grundeigenschaft der Flüssigkeiten, die oft zu ihrer Kennzeichnung benutzt wird, sie beruht auf der Reibung von Flüssigkeitsschichten gegeneinander. Die Zähigkeit η ist vorhanden, wenn in einer strömenden Flüssigkeit die Geschwindigkeit senkrecht zur Strömungsrichtung linear abfällt und auf die Flächeneinheit (1 cm^2) zwischen je zwei Schichten im Abstand 1 (1 cm) die Schubkraft 1 (1 dyn) ausgeübt wird. Diese dynamische Konstante hat die Dimension:

$$\eta = [\text{cm}^{-1} \cdot g \cdot s^{-1}] = [\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot s].$$

Die Einheit bezeichnet man mit „Poise“ (abgekürzt P), der hundertste Teil davon ist ein „Zentipoise“, (abgekürzt cP). Den reziproken Wert $\frac{1}{\eta}$ der dynamischen Zähigkeit nennt man Fluidität, gekennzeichnet durch den Buchstaben φ .

Die kinematische Zähigkeit, allgemein mit ν bezeichnet, ist durch die Gleichung $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ bestimmt, darin ist ρ die Dichte in g/cm^3 ; sie wird in Stok (St) bzw. Zentistok (cSt) = 0,01 St gemessen; $1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung dieser Einheiten zu haben, seien folgende Beispiele genannt:

Luft bei 0° hat die Zähigkeit $1720 \cdot 10^{-7}$ Poise, Wasser bei $20,2^\circ$ 0,010 P, Rüböl bei 20° rd. 1 P und Rizinusöl bei 20° rd. 10 P.

Obgleich die Bedeutung der inneren Reibung auf dem Gebiet der Metallurgie des Eisens und Stahls seit langem erkannt ist, liegen bisher nur Ansätze zur Bestimmung solcher Werte vor. Das

¹⁾ D 85.

liegt daran, daß zur unmittelbaren Ausführung solcher Messungen ganz erhebliche apparative Schwierigkeiten infolge der hohen Schmelztemperaturen dieser Metalle auftreten. Für Flüssigkeiten und niedrig schmelzende Metalle und Metallegierungen sind Versuchseinrichtungen entwickelt worden und zum Teil auch in laufendem Gebrauch, die sich in ihrer Ausführungsform zum Teil grundlegend voneinander unterscheiden. Die Übertragung solcher Einrichtungen auf das hier in Frage kommende Temperaturgebiet ist jedoch entweder unmöglich oder gestattet nicht die Messung absoluter Werte.

Man kann die Verfahren zur Messung der inneren Reibung in zwei Gruppen einteilen; bei der einen bewegt sich die Flüssigkeit selbst entlang an einem festen Körper, bei der anderen bewegt sich ein fester Körper in der Flüssigkeit. In jedem Falle wird dabei die Annahme gemacht, daß die eingangs schon erwähnte Verschiebung von Flüssigkeitsschichten gegeneinander gemessen wird, und daß die Flüssigkeitsbewegung in allen Teilen laminar verläuft.

Alle zur ersten Gruppe gehörigen Viskosimeter sind nach der POISEUILLE'schen Kapillarmethode gebaut worden. Man drückt durch eine Kapillare von bekanntem Querschnitt und bekannter Länge mit bekannter Kraft die zu messende Flüssigkeit. Die Berechnung der Reibungswerte erfolgt nach dem POISEUILLE'schen Gesetz, wobei jedoch ein Berichtigungswert eingeführt werden muß, da die Gleichung nur bei sehr kleinen Fließgeschwindigkeiten brauchbare Werte liefert. Diese HAGENBACH'sche Konstante hat einen Wert, der zwischen 1,0 und 1,2 angegeben wird. Wichtig für die Berechnung ist die genaue Ermittlung der Abmessungen der Kapillare (Lichtweite und Länge), die Bestimmung des Druckgefälles und der Zeit, sowie die Kenntnis der Dichte der betreffenden Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur.

Von großer Bedeutung ist das Kapillarverfahren für die Viskositätsbestimmungen von Ölen geworden. Genannt seien die Viskosimeter von OSTWALD¹⁾, von UBBELOHDE²⁾, das Vogel-Ossag-Viskosimeter³⁾ und das Erk-Viskosimeter der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt⁴⁾. Zur Messung der inneren Reibung von

¹⁾ OSTWALD-LUTHER, Physikalisch-chemische Messungen, Leipzig 1925. 4. Auflage.

²⁾ L. UBBELOHDE, Zur Viskosimetrie, Verlag Mineralölforschung, Berlin W 8, 1935, S. 20.

³⁾ D.R.P. Nr. 3737789, H. VOGEL, L. N. 53.

⁴⁾ S. ERK, Zähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten. — VDI.-Verlag 1927.

Metallen wandten die Kapillarmethode an ARPI¹⁾, PLÜSS²⁾ und SAUERWALD³⁾.

Bei den Meßverfahren der zweiten Gruppe befindet sich die Flüssigkeit selbst im wesentlichen in Ruhe und in ihr wird ein fester Körper bewegt. Als Maß der Zähigkeit wird der Widerstand ausgewertet, den der feste Körper erfährt, oder die Geschwindigkeit, die er bei einem bestimmten Kraftaufwand erreicht, oder die Kraft, die er durch Vermittlung der Versuchsflüssigkeit auf einen anderen Körper überträgt. In diese Gruppe gehören die Fallkörper- und Rotationsviskosimeter.

Nach dem Grundgesetz von STOKES kann man die Viskosität aus der Fallgeschwindigkeit v einer Kugel von der Dichte ρ_k in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit von der Dichte ρ er rechnen:

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot 981 \cdot r^2 \cdot (\rho_k - \rho) / v;$$

hierbei ist r der Halbmesser der Kugel in cm, v die Sinkgeschwindigkeit in cm/sek. Die Formel gilt nur für kleine Sinkgeschwindigkeiten, so daß entsprechend der HAGENBACH'schen Korrektur auch hier eine Berichtigung (LADENBURG-Korrektur) vorgenommen werden muß.

Bekannt sind die Viskosimeter von STANGE⁴⁾ und LAWACZEK⁵⁾, die jedoch für hohe Temperaturen nicht geeignet sind.

Zur Messung der Zähigkeit von geschmolzenen Gläsern und Schlacken ist eine Versuchseinrichtung in Anwendung gekommen, bei der die Geschwindigkeit gemessen wird, mit der bei gegebener Temperatur eine Platinkugel unter Anwendung einer bestimmten Kraft aus der Schmelze gezogen wird⁶⁾. Genannt sei das Kugelziehviskosimeter nach HÄHNLEIN⁷⁾. Bei der Berechnung der Viskosität aus Meßergebnissen dient die STOKES'sche Formel als Grundlage, jedoch bekommt sie eine unübersichtliche Form, da außer der Kugel der Aufhängestab berücksichtigt werden muß, außerdem hat es sich als notwendig erwiesen, eine Apparatekonstante, die durch Eichversuche mit bekannten Flüssigkeiten ermittelt wird, einzuführen.

¹⁾ R. ARPI, Z. Metallkunde **5** (1914), 142.

²⁾ M. PLÜSS, Z. anorg. allg. Chem. **93** (1915), 1.

³⁾ F. SAUERWALD, Z. anorg. allg. Chem. **135** (1924), 255; **157** (1926), 177; **161** (1927), 51, sowie K. GERING, Dissertation Breslau 1935.

⁴⁾ M. STANGE, Handbuch der Experimentalphysik IV, 4. Teil, S. 515.

⁵⁾ S. ERK, Forschungsarbeiten der Physik.-Technischen Reichsanstalt, Heft 288, S. 46.

⁶⁾ Glastechnische Berichte **11** (1933), 163.

⁷⁾ K. ENDELL, Metall u. Erz (1934), 353.

Die Rotationsviskosimeter sind so beschaffen, daß während des Versuchs entweder wechselnde oder gleichbleibende Drehrichtung auftritt.

Bei der ersten Art bewegt sich ein an einem tordierenden Draht aufgehängter Drehkörper (Kugel, Zylinder, Scheibe) um eine Achse: Durch die umgebende oder im Innern des Drehkörpers befindliche Flüssigkeit wird die Bewegung gehemmt und aus der daraus verbrauchten Arbeit kann der Reibungswert η berechnet werden, z. B. durch Feststellung des logarithmischen Dekrementes der Schwingung.

Zur Messung der Zähigkeit einer Salzschnmelze bei höherer Temperatur wurde dieses Verfahren erstmalig von FAWSITT¹⁾ benutzt. THIELMANN und WIMMER²⁾ arbeiteten ebenfalls nach dieser Methode. Da infolge meßtechnischer Gründe die mathematische Formel zur Errechnung von η nicht erfüllt ist, waren letztere Bearbeiter auf Eichung ihrer Versuchseinrichtung mit bekannten Stoffen angewiesen, wodurch die Möglichkeit, unmittelbar Absolutwerte zu bestimmen, entfiel.

Auf dieser Arbeit fußt eine neuere über die innere Reibung von flüssigem Roheisen von H. ESSER, FR. GREIS und W. BUNGARDT³⁾. Aber auch hier müssen die Verfasser Apparaturbeiwerte anwenden und schreiben darüber: Wegen der absoluten Genauigkeit der mitgeteilten Ergebnisse ist man von den gewählten Eichstoffen und ihren η - und ρ -Werten abhängig. Als Eichstoffe wurden Blei, Antimon und Zinn benutzt mit Werten aus Veröffentlichungen in den Jahren 1915 bzw. 1924 und den nicht zuverlässig bekannten Dichten dieser Metalle bei den Versuchstemperaturen.

Bei der zweiten Art von Rotationsviskosimetern wird die zwischen zwei konzentrischen Zylindern auftretende COUETTE-Strömung, die durch die Drehung des äußeren Zylinders mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit ω um den feststehenden inneren Zylinder entsteht, ausgewertet. Theoretisch ist dieser Vorgang von MARGULES⁴⁾ behandelt worden, während COUETTE⁵⁾ ihn das erstemal praktisch angewandt hat.

¹⁾ C. E. FAWSITT, J. chem. Soc. London **69** (1908), 1299.

²⁾ H. THIELMANN u. A. WIMMER, Stahl u. Eisen **47** (1927), 389.

³⁾ H. ESSER, FR. GREIS u. W. BUNGARDT, Arch. Eisenhüttenwes. **7** (1934), 385.

⁴⁾ M. MARGULES, Wiener Berichte **83** (1881), 588.

⁵⁾ M. COUETTE, Ann. Chim. Phys. **6** (1890), 433.

Vorausgesetzt, daß die Strömung zwischen den Zylindern laminar ist, gilt die Gleichung:

$$\eta = \frac{M}{4 \pi \cdot \omega \cdot l} \cdot \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2} \right).$$

Hierbei ist M das am inneren Zylinder wirkende Drehmoment in dyn/cm, das beispielsweise durch einen Torsionsdraht ermittelt werden kann, ω die Winkelgeschwindigkeit des äußeren Zylinders in sec^{-1} , l die Länge des inneren Zylinders und r_i und r_a die Halbmesser der Zylinder. Der Torsionsdraht kann nach der Methode der Zusatzgewichte und Drehschwingungen geeicht werden. Solche Versuchseinrichtungen machen es möglich, ohne Einführung von Berichtigungswerten oder besondere Eichung absolute Reibungswerte zu berechnen.

Nach dieser Methode bestimmten GILCHRIST¹⁾ den absoluten Wert von η für Luft und LE-ROUX²⁾ den von Wasser. Ebenso ist die Geeignetheit des Verfahrens für zähe Flüssigkeiten, wie z. B. Glyzerin, nachgewiesen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Berechtigung zur Benutzung der mathematischen Formel von MARGULES nur dann gegeben ist, wenn die Flüssigkeitsschichten verhältnismäßig dünn sind, wenn also die Begrenzungen des Gefäßes und des Drehkörpers beide für die Reibung maßgebend sind. Im andern Falle hängt der Reibungswiderstand von aus der Grundgleichung vernachlässigten Trägheitskräften ab, deren Wirkung man nur schwer übersehen und rechnerisch erfassen kann.

Es soll nicht verkannt werden, daß die bauliche Durchbildung einer guten Versuchseinrichtung in der Vergangenheit erhebliche Schwierigkeiten bereitet hat³⁾, vergleichsweise sind jedoch diese nicht höher einzuschätzen, als bei den Kapillar- oder Schwingungsverfahren.

Ein Rotationsviskosimeter ist von MATSUKAWA⁴⁾ gebaut worden, jedoch ist bei dieser Versuchseinrichtung der Einfluß der Lagerreibung des Antriebes und der Führungsrollen noch so groß, daß auf die Bestimmung von absoluten Werten verzichtet werden mußte.

¹⁾ L. GILCHRIST, Physik. Z. **14** (1913), 160/165.

²⁾ A. LE-ROUX, Compt. rend. **180** (1925), 914.

³⁾ R. S. DANTUMA, Z. anorg. allg. Chem. **175** (1928), 5.

⁴⁾ T. MATSUKAWA, On the viscosity of Slags in molten State, Osaka, Japan, March 1935.

Eine andere Versuchseinrichtung dieser Art ist von Amerikanern entwickelt worden, sie kann als das Ergebnis langjähriger Arbeit und vieler Erfahrungen betrachtet werden¹⁾.

Bei einem Vergleich der aufgezählten Viskositätsbestimmungsarten kann zu der Frage nach der bestgeeigneten Methode zur Messung absoluter innerer Reibungswerte von geschmolzenen Metallen nunmehr Stellung genommen werden.

Das Kapillarverfahren, so einfach es nach der POISEUILLE'schen Formel und auch versuchsmäßig erscheinen mag, erweist sich bei hohen Temperaturen als ungeeignet, da keine Aussicht besteht, feuerfeste Baustoffe zu Kapillaren zu verarbeiten, die in Größe und Querschnittsform den mathematischen Bedingungen genügen. (Der Halbmesser der Kapillare geht in der vierten Potenz in die Rechnung ein).

Das Kugelziehviskosimeter kommt nicht in Betracht, da die Genauigkeit in dem Bereich, in dem hier die Werte liegen, zu gering ist.

Die Torsions-Schwingungsmethode liefert bisher keine absoluten Werte, da Fehlerquellen unübersichtlicher Art auftreten.

Als geeignetes Verfahren für die hier vorliegenden Aufgaben ist das Rotationsviskosimeter mit gleichbleibender Drehrichtung in erster Linie anzusprechen, da es

1. für den zu untersuchenden Meßbereich empfindlich genug ist,
2. es so gebaut werden kann, daß höchste Temperaturen erreicht werden können und die Forderungen der Berechnungsformel erfüllt sind,
3. die errechneten Reibungswerte sich ohne besondere Eichung oder Berichtigung im absoluten Maßsystem ergeben, und
4. die Kenntnis der Dichte der flüssigen Schmelze nicht erforderlich ist.

Eigene Versuchseinrichtung

Die Durchführung der eigenen Versuche wurde auf der Grundlage der von MARGULES theoretisch entwickelten Torsionsmethode ausgeführt, bei der die Verdrehungskraft bestimmt wird, die von der in einem Tiegel rotierenden Schmelze auf eine an einem Torsionsdraht koaxial aufgehängte Spindel ausgeübt wird. Die dabei benutzte Versuchseinrichtung ist auf Grund eingehender Vorarbeiten entwickelt und in einer früheren Arbeit veröffentlicht worden. Sie

¹⁾ Report of Investigation, R. I. 3232, June 1934.

wird in Abb. 1 noch einmal dargestellt¹⁾. Einige Veränderungen und weitere Verbesserungen sollen noch hervorgehoben werden. Der

um seine Senkrechtsachse drehbare Ofen wurde weiter vervollkommen, so daß er auch bei hohen Temperaturen zuverlässig und leicht regelbar blieb, seine Heizwirkung und Wärmespeicherfähigkeit wurden erhöht.

Abb. 2 zeigt einen Schnitt durch den Ofen. Als Tiegel wurden Graphittiegel benutzt, die mit Magnesit umkleidet wurden, sie haben eine Lichtweite von 110 mm und eine Gesamthöhe von 350 mm. Die Badhöhe betrug bei den Versuchen etwa 130 mm. Eine Gußeisenschmelze wog ungefähr 8,5 kg.

Die Schaltung des Ofendrehmotors geht aus Abb. 3 hervor, bei dieser Schaltung wird eine sehr gleichmäßige Umdrehungsgeschwindigkeit erreicht. Die Drehzahl wird unmittelbar mit einem empfindlichen Tourenzähler gemessen. Die Temperatur der Schmelze wurde ab und zu

durch Eintauchen eines umhüllten Thermoelementes gemessen, nachdem jedesmal vorher der Ofen stillgesetzt worden war. Bei dem

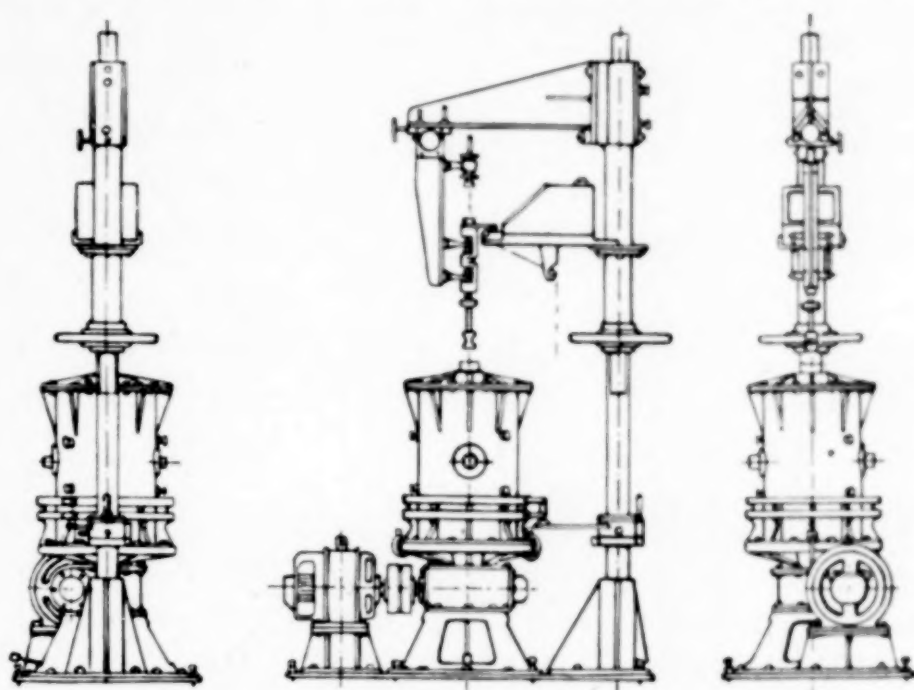


Abb. 1. Gesamtanordnung des Viskosimeters

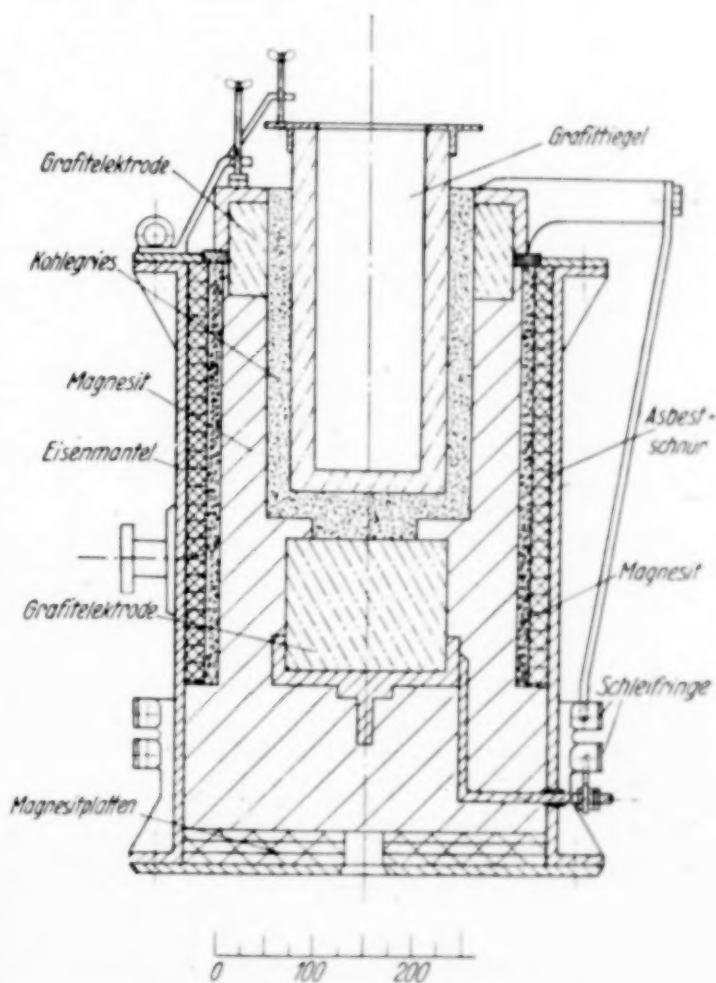


Abb. 2. Kohlegriesofen

¹⁾ E. DIEPSCHLAG u. F. K. BUCHHOLZ, Arch. Eisenhüttenwes. 6 (1933), 525/37.

großen Wärmeinhalt des Ofens war dieses einfache Meßverfahren völlig ausreichend.

Als Torsionselement wurde Klaviersaitendraht verwendet mit einem Torsionsmodul von $G = 0,8 \cdot 10^6 \text{ kg/cm}^2$. Die Aufhängedrähte wurden von Versuch zu Versuch ausgewechselt und ihr Gleitmodul nach der Methode der Dreh-schwingungen mittels einer Scheibe von bekanntem Trägheitsmoment nachgeprüft.

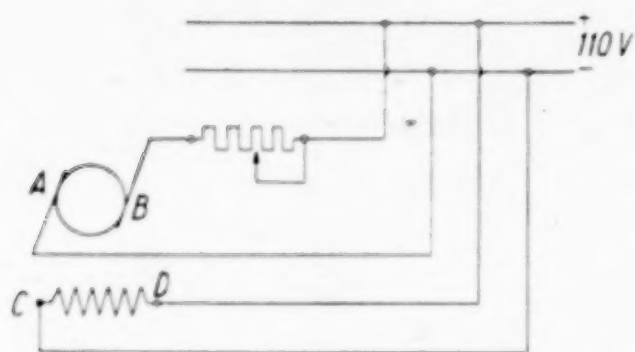


Abb. 3. Schaltbild
für den inneren Antrieb

Die Spindelaufhängung geht aus Abb. 4 hervor. Die Führungsschrauben haben lediglich den Zweck, die Spindel beim Eintauchen und Herausziehen aus dem Tiegel festzuhalten. Während des Ver-

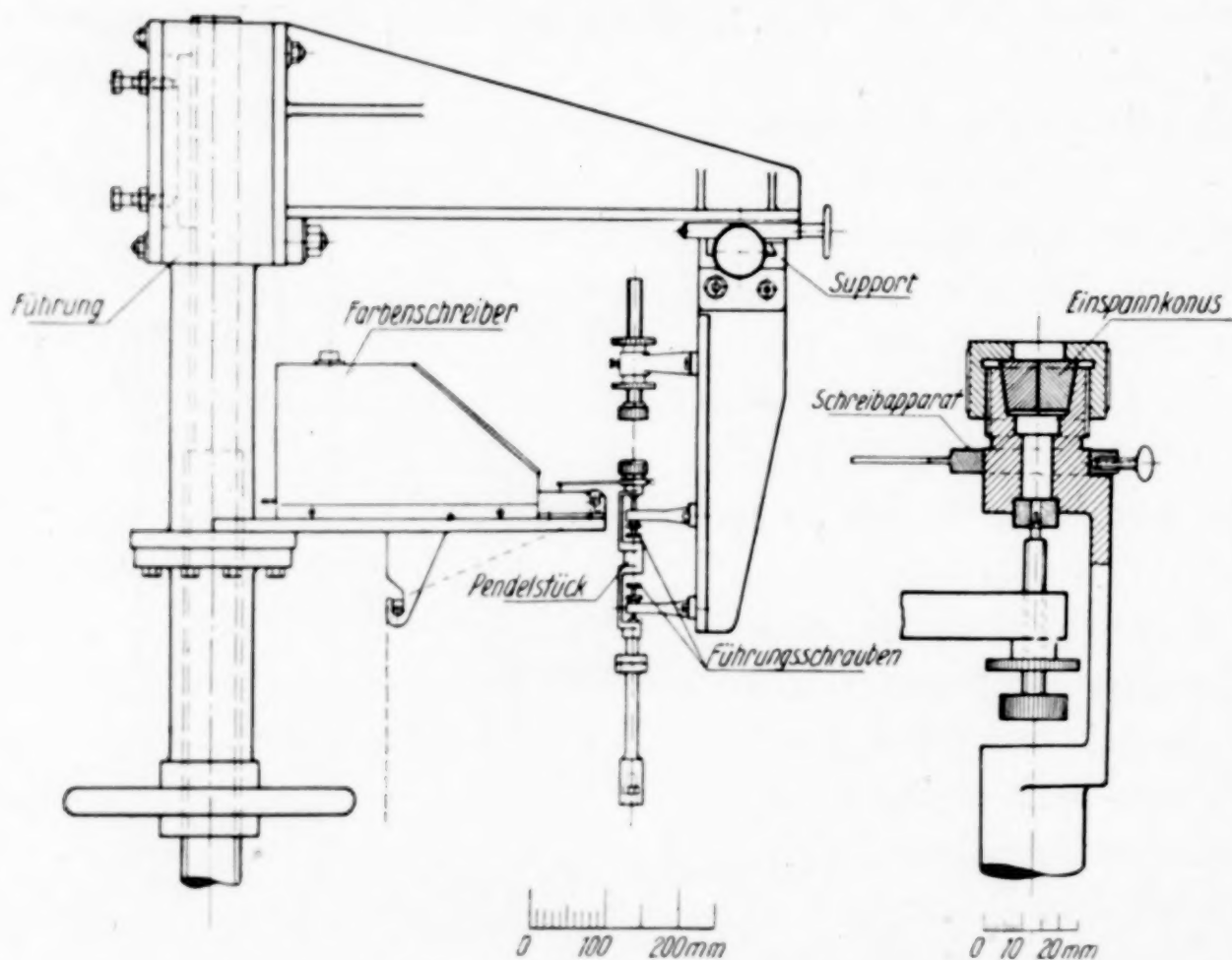


Abb. 4. Spindelanordnung

suchs dürfen sie die Führungen nicht berühren, da sonst fehlerhafte Ausschläge vorkommen.

Die Schreibvorrichtung diente schließlich nur dazu, den Verdrehungswinkel aufzuzeichnen, die zugehörige Umdrehungszahl des Ofens wurde von Hand an die zugehörige Stelle der aufgezeichneten

Linie angeschrieben, ebenso die von Zeit zu Zeit gemessene Badtemperatur. Um genaue Einzeichnungen machen zu können, wurde dem Papierstreifen ein großer Vorschub gegeben (96 cm/Stunde).

Als Werkstoff für die Tauchspindeln wurden nach zahlreichen Vorversuchen Graphitspindeln, hergestellt von der Firma Conradty, Nürnberg, als geeignet erprobt. Aus Abb. 5 ist das verschiedenartige Verhalten einiger mit verschiedenen Graphitsorten hergestellten Spindeln gegenüber flüssigem Gußeisen ersichtlich. Die in der Abbildung an dritter Stelle von links gezeigte, hatte die besten Eigenschaften, da sie selbst nach mehrmaligen Versuchen, die sich jedesmal meist über 1 Stunde hinzogen, noch genau maßhaltig und scharfkantig war. Der Einschnitt am Übergang von Schmelze zu Luft rührt von den Wirkungen von Schlackenabsonderungen her, die sich in den Versuchspausen auf der Oberfläche bilden.

Als Form der Spindeln wurden im allgemeinen solche mit kreisrundem Querschnitt bevorzugt, doch auch Vierkantspindeln waren genau so gut anwendbar. Ob dabei die Spindeln durch die Schmelze

benetzt wurden oder nicht, war nicht von Belang, die Auswirkungen waren dieselben. Bei Versuchen an Wasser, Glyzerin, Mineralölen und auch bei Quecksilber hatte sich gezeigt, daß bei der Drehung des Ofens die Bewegung der Flüssigkeitsschichten bei den Vierkantspindeln nicht unmittelbar an der Oberfläche des Tauchkörpers begann, sondern von den Ecken der Spindeln ausging, wobei, wie aus Abb. 6 zu sehen ist, die Kreissegmente selbst in Ruhe verharrten. Diese Ruheschicht erstreckte sich über die ganze Eintauchtiefe der Spindel. An Wasser konnte diese Erscheinung durch Einbringen von Kaliumpermanganatstäubchen gut nachgewiesen werden, während bei Ölen und auch bei Quecksilber die unterschiedlichen Bewegungen

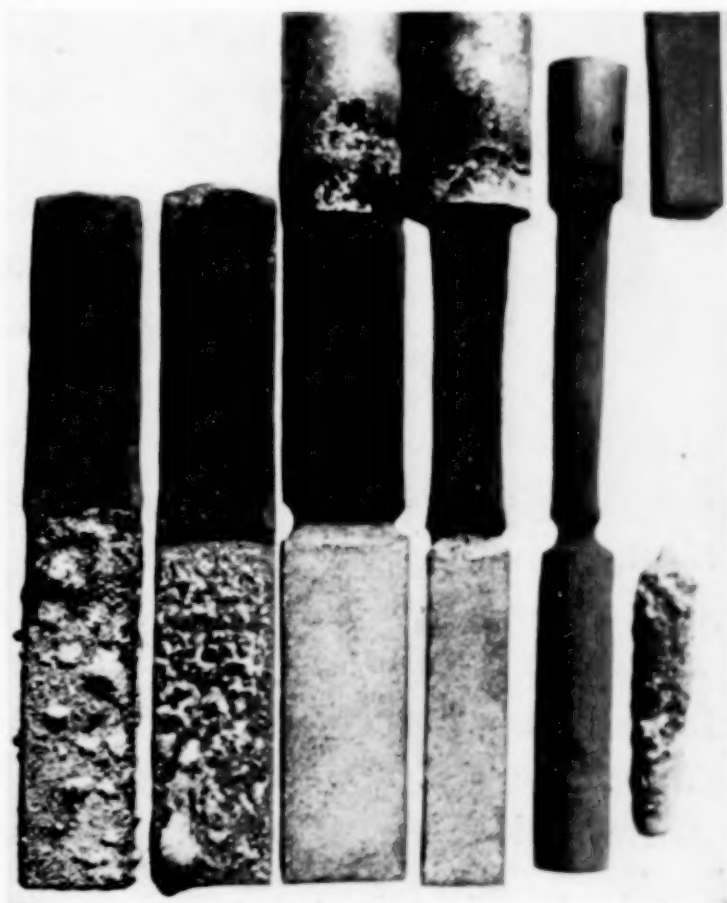


Abb. 5. Spindel 4 (links) aus Graphit und Vierkantform, zum Vergleich 2 (rechts) aus Kohle und Rundform

und Geschwindigkeiten der Flüssigkeit durch Aufschütten von Kohlepulver und Sägemehl sichtbar gemacht werden konnten. Bei der Berechnung ist daher bei Verwendung von Vierkantspindeln die halbe Diagonale des Querschnitts als r_i einzusetzen. Beim Vergleich von

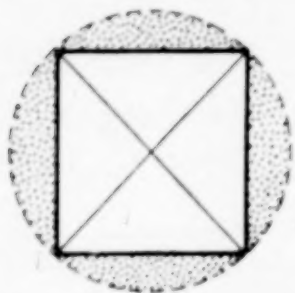


Abb. 6. Querschnitt einer Vierkantspindel mit der bei der Drehung in Ruhe verharrenden Flüssigkeitsschicht

Meßergebnissen zwischen Vierkant- und Rundspindeln an Quecksilber, Ölen, Wasser und Gußeisen ergaben sich bei gleichen Versuchsbedingungen stets übereinstimmende η -Werte.

Diese Beobachtungen an Rund- und Vierkantspindeln sind auch insofern von Wichtigkeit, als sich daraus ergibt, daß bei der vorliegenden Versuchseinrichtung tatsächlich die Reibung von Flüssigkeitsschicht an Flüssigkeitsschicht und nicht von Flüssigkeitsschicht an fester Wandung gemessen wird.

Einige während der Versuchszeit gesammelte Erfahrungen müssen noch beachtet werden. Die Eintauchtiefe der Spindel muß mindestens bei den gewählten Spindelabmessungen 60 mm betragen, der Bodenabstand des Spindelendes 50 mm. Zu hohe Drehzahlen des Ofens sind zu vermeiden, weil sonst störende Schwingungen auftreten und wegen der großen Umfangsgeschwindigkeit ein Paraboloid der Oberfläche erscheint, im allgemeinen ist nicht über 30 U/Minuten gegangen worden. Der Torsionsdraht muß blank und frei von irgendeinem Knick sein. Die Drahtlängen waren 100 bzw. 150 mm, der Drahtdurchmesser 0,02—0,025 mm. Die Spindelbefestigung war im Gewicht so bemessen, daß der Torsionsdraht weit unter seiner Elastizitätsgrenze nur beansprucht wurde und die Spindel in der Schmelze stets den gleichen Auftrieb erfuhr.

Hauptfordernis für eine einwandfreie Messung ist eine saubere und oxydfreie Oberfläche der Schmelze. Diese Bedingung konnte jedoch durch besondere Maßnahmen, wie beispielsweise Aufschütten von geringen Mengen Holzkohlepulver und Borax, erfüllt werden. Während der Meßpausen ließen sich Schlackentröpfchen mit einem Draht leicht entfernen. Schutz vor Oxydation durch Einleiten neutraler Gase ließ sich nicht erzielen.

Die Durchführung einer Zähigkeitsmessung an Gußeisen ging wie folgt vor sich: Nachdem das Metall eingeschmolzen und die Badhöhe gemessen ist, wird die Spindel eingesetzt und die Halteschrauben derselben gelöst, so daß sie frei in der Schmelze hängt. Das Uhrwerk der Walze, zum Aufziehen des Papierstreifens, wird in

Gang gesetzt und die Nulllinie des Schreibsystems festgelegt. Die Temperatur wird durch Eintauchen des Thermoelements gemessen und darauf der Ofen in Umdrehung versetzt. Die Bildung von Oxydhäuten wird durch Aufstreuen von Holzkohlenpulver verhindert. Nachdem der Schreibzeiger einen konstanten Ausschlag zeigt, was erst nach einigen Minuten der Fall ist, wird für diesen Ausschlag die zugehörige Drehzahl auf dem Schreibstreifen vermerkt. Dasselbe wird bei verschiedenen Umdrehungszahlen des Ofens wiederholt und der Ofen wieder zum Stillstand gebracht, um festzustellen, daß sich die alte Nulllinie wieder zeigt. Dabei wird wiederum eine Temperaturmessung vorgenommen. Auf diese Weise lassen sich in beliebig

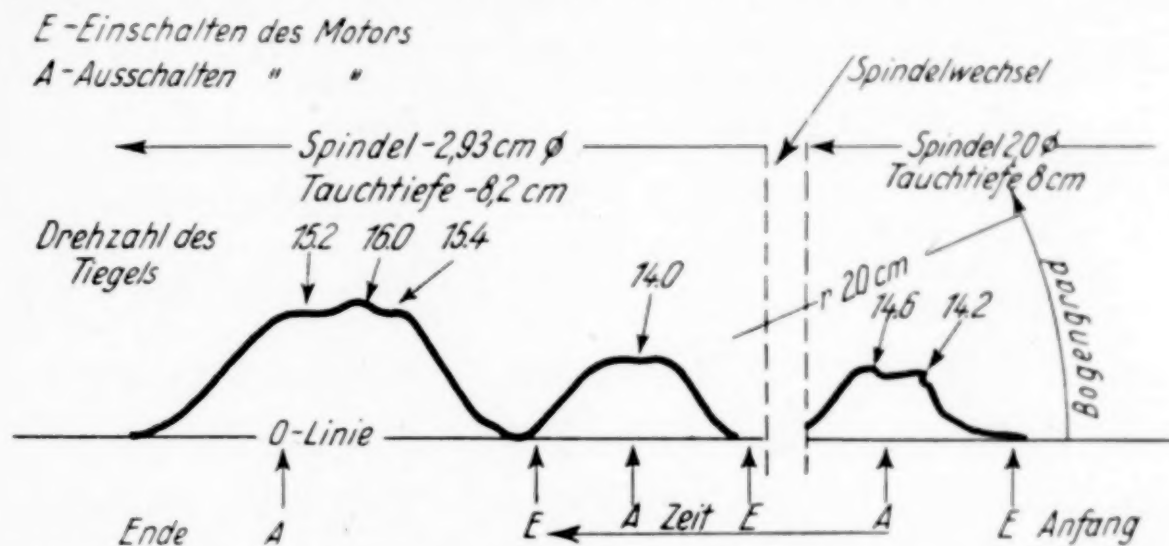


Abb. 7. Maßstreifen mit Angabe von Spindelquerschnitt, 0-Linie, Temperaturen, Drehzahlen und Winkelausschlägen

langer Versuchszeit bei verschiedenen Drehzahlen und in einem beliebig großen Temperaturbereich die Messungen fortsetzen. Während dieser Zeit kann auch die Spindel zur Prüfung der Abmessungen oder zum Auswechseln herausgenommen werden.

Die Auswertung der vom Schreibwerk gezeichneten Linie erfolgt nach dem Winkelausschlag. Die Berechnung der Werte für die innere Reibung findet nach der bereits genannten Formel von MARGULES statt, in die für das Drehmoment M die entsprechenden Meßwerte eingesetzt werden:

$$\eta = \frac{\alpha}{\omega} \cdot \frac{G \cdot d^4 \cdot 981}{128 \cdot h \cdot l} \cdot \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2} \right).$$

In Abb. 7 ist ein Maßstreifen zur Veranschaulichung des Vorganges wiedergegeben.

Darstellung der Ergebnisse

Zunächst sei eine Zusammenstellung einiger von früheren Bearbeitern festgestellten Meßwerte in Tabelle 1 wiedergegeben, um eine Vergleichsmöglichkeit mit den eigenen zu schaffen.

Tabelle 1

| Stoff | Temp. ° C | Reibungs- ziffer Poise | Methode | Beobachter | Jahr |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------|------------------------|------|
| Wasser | 0 | 0,017766 | Kapillar | THORPE u. RODGER | |
| | 10 | 0,013014 | " | " " | |
| | 15 | 0,011324 | " | " " | |
| | 20 | 0,010005 | " | " " | |
| | 17,5 | 0,01067 | " | " " | 1894 |
| | 17,5 | 0,01082 | Schwingung | R. MÜTZEL | 1887 |
| | 17,5 | 0,01069 | Ablenkung | ZEMPLÉN, POGANI | 1916 |
| Quecksilber | 20,2 | 0,0155 | | A. SCHMIDT | 1933 |
| | 20,0 | 0,01554 | | ERK | 1928 |
| | 40,8 | 0,0145 | | A. SCHMIDT | 1933 |
| Zinn | 255 | 0,0116 | Kapillar | ARPI | 1914 |
| | 308 | 0,0108 | " | " | |
| | 396 | 0,0100 | " | " | |
| | 507 | 0,0092 | " | " | |
| | 301 | 0,01680 | " | SAUERWALD, TÖPLER | 1926 |
| | 450 | 0,01257 | " | " | |
| | 300 | 0,0173 | Schwingung | ESSER, GREIS, BÜNGARDT | 1934 |
| | 500 | 0,0120 | " | " " " | |
| Kupfer | 1145 | 0,0341 | Kapillar | BIENIAS, SAUERWALD | 1927 |
| | 1179 | 0,0319 | " | " " | |
| | 1188 | 0,0325 | " | " " | |
| Roheisen mit 3,5% C | 1250 | 0,0290 | Schwingung | THIELMANN, WIMMER | 1927 |
| | 1350 | 0,0204 | " | " " | |
| | 1400 | 0,0177 | " | " " | |

Demgegenüber seien nun einige selbst gemessene Werte für Wasser angegeben, die unter Anwendung verschiedener Spindelabmessungen und Gefäßweiten bestimmt wurden. Die Übereinstimmung mit Werten anderer Bearbeiter ist einwandfrei vorhanden.

Tabelle 2

Wasser

| Temp. ° C | Um- drehungen minutlich | Zeiger- ausschlag Winkel | Spindelabmessungen cm | | Gefäß- weite cm | Reibung Poise |
|--------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| 17 | 42,8 | 1,0 | $r_i = 1,49$ | $h = 10,0^*)$ | 10,70 | 0,01060 |
| 17 | 40,0 | 0,9 | 1,49 | 10,0 | 10,70 | 0,01020 |
| 16 | 43,8 | 0,6 | 1,49 | 5,0 ^{**)} | 8,0 | 0,01158 |
| 17 | 6,5 | 0,55 | $r_i = 2,75$ | $h = 8,0^{***})$ | 10,70 | 0,01108 |
| 17 | 6,55 | 0,6 | 2,75 | 8,0 | 10,70 | 0,01198 |
| 18 | 12,8 | 1,0 | 2,75 | 8,0 | 10,70 | 0,01028 |
| 18 | 12,85 | 1,05 | 2,75 | 8,0 | 10,70 | 0,01072 |
| 18 | 26,3 | 2,0 | 2,75 | 8,0 | 10,70 | 0,01086 |
| 18 | 15,6 | 1,4 | 2,75 | 8,0 | 10,70 | 0,01180 |
| 18 | 16,2 | 1,4 | 2,75 | 8,0 | 10,70 | 0,01134 |

*) Rundspindel aus Graphit, **) aus Vulkanfiber, ***) aus Messing.

In vorstehender Tabelle ist eine Anzahl von Werten wiedergegeben worden, die unter verschiedenen Bedingungen in bezug auf Umdrehungszahl, Spindelabmessungen und Spindelbaustoff ermittelt worden sind.

Zur weiteren Prüfung der Versuchseinrichtung wurden einige Messungen an Quecksilber ausgeführt, auch sie ergeben völlige Übereinstimmung mit früheren Daten.

Tabelle 3

Quecksilber

Spindel aus Eisen: $r_i = 2,75$ cm; $h = 10$ cm;
Gefäßlichtweite $2r_a = 10,7$; Aufhängedraht: $l = 15,0$ cm; $d = 0,02$ cm

| Temp. ° C | Umdrehungen minutlich | Zeigerausschlag Winkel | Reibung Poise |
|--------------|--------------------------|---------------------------|------------------|
| 17 | 7,2 | 1,1 | 0,01602 |
| 17 | 11,3 | 1,6 | 0,01484 |
| 17 | 12,0 | 1,8 | 0,01520 |
| 17 | 7,1 | 1,1 | 0,01625 |
| 17 | 5,3 | 0,8 | 0,01584 |

Bei Drehzahlen über 15 tritt zwischen der Spindel und dem Metallbad ein Schlupf ein — Zurückbleiben der Winkelgeschwindigkeit des Quecksilbers an der Spindel gegenüber der Geschwindigkeit des Gefäßes —, so daß zunächst ein zu geringer Ausschlag auftritt. Erst nach längerer Zeit herrscht im Gefäß überall gleiche Winkelgeschwindigkeit.

Tabelle 4

Öle

Spindel: $r_i = 1,45$ cm, $h = 6,0$ cm. Gefäßweite $2r_a = 10,4$ cm.

Aufhängedraht: $l = 10,0$ cm; $d = 0,025$ cm

| Temp. ° C | Um- drehungen minutlich | Zeiger- ausschlag Winkel | Reibung Poise $\text{g} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ | Reibung Stok $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ | Werte der Firma in Stok | |
|--------------|-------------------------------|--------------------------------|---|--|----------------------------|---------|
| | | | | | bei 50° | bei 20° |
| Öl I 2 | | | | | | |
| 36 | 12,6 | 1,2 | 0,2755 | 0,305 | 0,128 | 0,505 |
| 31 | 32,0 | 3,9 | 0,353 | 0,386 | | |
| 20,3 | 11,8 | 2,8 | 0,457 | 0,499 | | |
| 19,3 | 11,8 | 3,0 | 0,490 | 0,536 | | |
| 19,0 | 23,0 | 4,5 | 0,566 | 0,618 | | |
| 16,0 | 20,0 | 5,2 | 0,752 | 0,822 | | |
| Öl B D 3 | | | | | | |
| 46 | 24,0 | 7,3 | 0,884 | 0,952 | 0,605 | 4,94 |
| 30 | 24,2 | 19,3 | 2,310 | 2,480 | | |
| 19 | 7,6 | 14,1 | 5,360 | 5,760 | | |
| 16,5 | 6,6 | 13,5 | 5,930 | 6,380 | | |

Einige Mineralöle, die von der Rhenania-Ossag A.-G. freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden, sind in Tabelle 4 durchgemessen worden.

Der Temperatenausgleich innerhalb der Flüssigkeit dauert sehr lange. Wollte man sich besonders mit Messungen von Ölen und anderen Flüssigkeiten mit geringem Wärmeleitvermögen befassen, so müßte dieser Umstand berücksichtigt werden.

Die nächsten Messungen befassen sich mit geschmolzenen Metallen, zunächst Zinn und Kupfer.

Tabelle 5
Zinn, Kupfer
Spindel: $r_i = 1,5$ cm; $h = 8,0$ cm. Gefäßweite $2r_a = 11,0$ cm.
Aufhängedraht: $l = 10,0$ cm; $d = 0,025$ cm

| Temp. ° C | Um- drehungen minutlich | Zeiger- ausschlag Winkel | Reibung Poise | Bemerkungen |
|--------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|---|
| Kupfer | | | | Gute Ablesungen sind erst mög- lich, nachdem die Oberfläche mit Borax und von Zeit zu Zeit mit etwas Holzkohlepulver bestreut wurde. Zinn erhielt eine dünne Schutz- schicht von Kolophonium, die ein völlig klares und oxydfreies Me- tallbad ergibt. |
| 1175 | 15,65 | 2,8 | 0,366 | |
| 1160 | 17,40 | 4,0 | 0,468 | |
| 1090 | 20,00 | 6,8 | 0,694 | |
| Zinn | | | | |
| 270 | 9,70 | 5,2 | 1,092 | |
| 260 | 7,20 | 4,2 | 1,191 | |
| 255 | 11,30 | 6,8 | 1,222 | |
| 250 | 11,80 | 7,1 | 1,212 | |

Schließlich wurde eine Anzahl von Roh- und Gußeisensorten durchgemessen. Über Zusammensetzung und Vorbehandlung gibt Tabelle 6 Auskunft.

Tabelle 6

| Nr. | Gehalte in % | C | Si | Mn | P | S |
|-----|------------------------|------|------|------|-------|-------|
| 1 | Gußeisen, Maschinenguß | 2,97 | 2,13 | 0,71 | 0,55 | 0,14 |
| 2 | „ „ | 3,07 | 2,56 | 0,85 | 0,59 | 0,14 |
| 3 | „ „ | 3,18 | 1,89 | 0,78 | 0,67 | 0,15 |
| 4 | „ „ | 3,40 | 2,36 | 0,61 | 1,45 | 0,04 |
| 5 | Gußeisen | 3,19 | 2,54 | — | 1,48 | — |
| 6 | Hämatit, | 3,80 | 2,50 | 0,62 | 0,078 | 0,015 |
| 7 | „ umgeschmolzen | 3,29 | 2,32 | 0,81 | 0,19 | 0,04 |
| 8 | „ „ | 3,30 | 2,33 | 0,81 | 0,08 | 0,04 |
| 9 | „ „ | 3,37 | 2,34 | 0,79 | 0,09 | 0,04 |
| 10 | „ „ | 3,37 | 2,33 | 0,81 | 0,078 | 0,04 |
| 11 | „ „ | 3,52 | 2,69 | 0,80 | 0,07 | 0,04 |
| 12 | Holzkohlenroheisen | 4,06 | 1,03 | 0,80 | 0,04 | 0,014 |
| 13 | „ | 4,19 | 0,96 | 0,79 | 0,04 | 0,014 |
| 14 | „ | 4,39 | 1,14 | 0,80 | 0,045 | 0,015 |

Meßbedingungen und Meßergebnisse sind in Tabelle 7 enthalten:

Tabelle 7
Guß- und Roheisen

| Temperatur C | Umdrehung minütlich | Zeiger- ausschlag Winkel | Spindelabmessungen cm | Gefäßweite cm | Reibung Poise $\text{g} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ | Aufhängedraht cm | |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------|---|--|--|
| Nr. 1. Gußeisen (Vierkantspindel) | | | | | | | |
| 10 | 16,0 | 2,6 | $r_i = 1,414, h = 7,86$ | $2 r_a = 11,0$ | 0,486 | $d = 0,025, l = 10,0$ | |
| 40 | 20,0 | 3,5 | 1,414, 7,86 | 11,0 | 0,525 | | |
| 60 | 12,0 | 2,3 | 1,414, 7,86 | 11,0 | 0,573 | | |
| 70 | 12,0 | 2,2 | 1,414, 7,86 | 11,0 | 0,550 | | |
| 80 | 10,0 | 1,8 | 1,414, 7,86 | 11,0 | 0,541 | | |
| 20 | beginnende Erstarrung | | | | | | |
| 60 | 9,2 | 4,0 | $r_i = 2,12, h = 8,0$ | $2 r_a = 11,0$ | 0,513 | $d = 0,025, l = 10,0$ | |
| 20 | 14,0 | 5,0 | 2,12, 8,0 | 11,0 | 0,422 | | |
| Nr. 2. Gußeisen (Rundspindel) | | | | | | | |
| 05 | 13,0 | 15,8 | $r_i = 1,5, h = 7,5$ | $2 r_a = 11,0$ | 0,725 | $d = 0,020, l = 15,0$ | |
| 50 | 9,3 | 10,5 | 1,5, 7,5 | 11,0 | 0,675 | | |
| 40 | 11,0 | 12,5 | 1,5, 7,5 | 11,0 | 0,680 | | |
| 90 | 7,2 | 7,5 | 1,5, 7,5 | 11,0 | 0,622 | | |
| 10 | 9,6 | 11,2 | 1,5, 7,5 | 11,0 | 0,696 | | |
| 10 | 13,4 | 17,6 | 1,5, 7,5 | 11,0 | 0,782 | | |
| 00 | 13,4 | 19,3 | 1,5, 7,5 | 11,0 | 0,858 | | |
| 90 | 13,4 | 20,6 | 1,5, 7,5 | 11,0 | 0,917 | | |
| 80 | 13,4 | 23,6 | 1,5, 7,5 | 11,0 | 1,049 | | |
| 275 | beginnende Erstarrung | | | | | | |
| Nr. 3. Gußeisen (Rundspindel) | | | | | | | |
| 40 | 16,6 | 5,2 | $r_i = 1,48, h = 8,4$ | $2 r_a = 11,0$ | 0,632 | $d = 0,025, l = 10,0$ Temperatur während Versuchsdauer von 80 Minuten konstant gehalten. | |
| 40 | 15,6 | 4,8 | 1,48, 8,4 | 11,0 | 0,619 | | |
| 40 | 16,6 | 5,6 | 1,48, 8,4 | 11,0 | 0,680 | | |
| 40 | 15,0 | 4,8 | 1,48, 8,4 | 11,0 | 0,644 | | |
| 40 | 15,0 | 4,0 | 1,48, 8,4 | 11,0 | 0,536 | | |
| 40 | 15,6 | 4,9 | 1,48, 8,4 | 11,0 | 0,633 | | |
| 40 | 15,0 | 4,5 | 1,48, 8,4 | 11,0 | 0,604 | | |
| 35 | 15,6 | 4,9 | 1,48, 8,4 | 11,0 | 0,633 | | |
| Nr. 4. Gußeisen (Rundspindel) | | | | | | | |
| 70 | 15,6 | 6,5 | $r_i = 1,46, h = 7,05$ | $2 r_a = 11,2$ | 0,978 | $d = 0,025, l = 10,0$ | |
| 05 | 14,2 | 5,6 | 1,46, 8,1 | 11,2 | 0,993 | | |
| 00 | 16,6 | 6,5 | 1,46, 7,38 | 11,2 | 0,920 | | |
| 55 | 14,6 | 5,5 | 1,46, 7,08 | 11,2 | 0,922 | | |
| 50 | 15,6 | 5,9 | 1,46, 7,08 | 11,2 | 0,924 | | |
| Nr. 5. Gußeisen (Rundspindel) | | | | | | | |
| 75 | 13,0 | 7,3 | $r_i = 1,4, h = 7,85$ | $2 r_a = 11,2$ | 1,358 | $d = 0,025, l = 10,0$ Bad unruhig, feine Schlackenabscheidun- gen vom Rande her. | |
| 75 | 14,0 | 7,2 | 1,4, 7,85 | 11,2 | 1,292 | | |
| 75 | 9,0 | 4,3 | 1,4, 7,85 | 11,2 | 1,157 | | |
| 75 | 7,6 | 3,2 | 1,4, 7,85 | 11,2 | 1,018 | | |
| 75 | 11,0 | 5,7 | 1,4, 7,85 | 11,2 | 1,252 | | |
| 15 | 11,6 | 6,0 | 1,4, 7,85 | 11,2 | 1,248 | | |

Tabelle 7 (Fortsetzung)

| Temperatur ° C | Umdrehung minütlich | Zeiger- ausschlag Winkel | Spindelabmessungen cm | Gefäßweite cm | Reibung Poise g·sec ⁻¹ ·cm ⁻¹ | Aufhängedraht cm |
|---|------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------|---|-------------------------|
| Nr. 6. Hämatit (Vierkantspindel) | | | | | | |
| 1405 | 10,0 | 3,8 | $r_i = 2,12, h = 8,0$ | $2 r_a = 11,0$ | 0,456 | $d = 0,025, l = 8,0$ |
| 1380 | 10,0 | 3,8 | 2,12, 8,0 | 11,0 | 0,456 | |
| 1355 | 10,0 | 4,1 | 2,12, 8,0 | 11,0 | 0,492 | |
| 1335 | 9,5 | 3,6 | 2,12, 8,0 | 11,0 | 0,453 | |
| 1320 | 9,2 | 4,5 | 2,12, 8,0 | 11,0 | 0,586 | |
| 1445 | 18,3 | 5,5 | $r_i = 1,98, h = 8,9$ | $2 r_a = 11,0$ | 0,373 | |
| 1430 | 8,0 | 3,1 | 2,12, 8,9 | 11,0 | 0,410 | |
| 1430 | 11,0 | 5,0 | 2,12, 8,9 | 11,0 | 0,480 | |
| 1430 | 10,0 | 4,1 | 2,12, 8,9 | 11,0 | 0,433 | |
| 1350 | 8,0 | 3,0 | 2,12, 8,9 | 11,0 | 0,465 | |
| Nr. 7 und 8. Hämatit, umgeschmolzen (Rundspindel) | | | | | | |
| 1450 | 12,6 | 4,8 | $r_i = 1,25, h = 8,9$ | $2 r_a = 11,0$ | 1,035 | $d = 0,025, l = 10,0$ |
| 1410 | 15,6 | 6,0 | 1,25, 8,9 | 11,0 | 1,043 | |
| 1410 | 15,0 | 5,8 | 1,25, 8,9 | 11,0 | 1,050 | |
| 1345 | 15,0 | 6,7 | 1,45, 8,95 | 11,0 | 0,893 | |
| 1455 | 9,4 | 3,9 | $r_i = 1,41, h = 7,8$ | $2 r_a = 10,8$ | 0,990 | (Vierkantspindel) |
| 1455 | 9,8 | 4,6 | 1,41, 7,8 | 10,8 | 1,120 | |
| 1455 | 15,0 | 6,9 | 1,41, 7,8 | 10,8 | 1,108 | |
| 1455 | 14,6 | 7,2 | 1,41, 7,8 | 10,8 | 1,173 | |
| 1455 | 15,0 | 7,5 | 1,41, 7,8 | 10,8 | 1,119 | |
| 1440 | 10,8 | 11,2 | 2,12, 7,84 | 10,8 | 0,996 | |
| 1440 | 11,0 | 12,2 | 2,12, 7,84 | 10,8 | 1,048 | |
| 1370 | 11,0 | 12,2 | 1,31, 7,73 | 10,8 | 1,048 | |
| 1370 | 11,2 | 4,0 | 1,31, 7,73 | 10,8 | 1,012 | |
| 1370 | 12,2 | 4,3 | 1,31, 7,73 | 10,8 | 1,005 | |
| 1365 | 19,6 | 6,9 | 1,31, 7,73 | 10,7 | 1,035 | |
| Nr. 9. Hämatit, umgeschmolzen (Vierkantspindel) | | | | | | |
| 1410 | 21,6 | 4,0 | $r_i = 1,414, h = 7,8$ | $2 r_a = 10,7$ | 0,651 | $d = 0,025, l = 8,0$ |
| 1400 | 21,4 | 3,6 | 1,414, 7,8 | 10,7 | 0,622 | |
| 1395 | 22,0 | 4,1 | 1,414, 7,8 | 10,7 | 0,655 | |
| 1380 | 21,6 | 4,5 | 1,414, 7,8 | 10,7 | 0,733 | |
| 1380 | 22,6 | 5,2 | 1,414, 7,8 | 10,7 | 0,810 | |
| 1370 | 22,4 | 4,8 | 1,414, 7,8 | 10,7 | 0,752 | |
| Nr. 10. Hämatit, umgeschmolzen (Vierkantspindel) | | | | | | |
| 1370 | 18,0 | 8,7 | $r_i = 1,89, h = 7,8$ | $2 r_a = 10,70$ | 0,769 | $d = 0,025, l = 8,0$ |
| 1370 | 13,6 | 5,8 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,680 | |
| 1370 | 15,0 | 6,5 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,691 | |
| 1365 | 13,0 | 5,8 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,711 | |
| 1365 | 14,8 | 6,7 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,722 | |
| 1365 | 17,4 | 8,5 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,779 | |
| 1365 | 18,0 | 9,5 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,813 | |
| 1340 | 11,0 | 5,1 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,738 | |
| 1340 | 11,6 | 5,6 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,768 | |
| 1310 | 18,6 | 9,0 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,772 | |
| 1310 | 12,8 | 6,8 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,845 | |
| 1310 | 12,0 | 5,6 | 1,89, 7,8 | 10,70 | 0,743 | |

Tabelle 7 (Fortsetzung)

| draht | | Tempe- ratur °C | Umdrehung minutlich | Zeiger- ausschlag Winkel | Spindelabmessungen cm | Gefäßweite cm | Reibung Poise g·sec ⁻¹ ·cm ⁻¹ | Aufhängedraht cm |
|--|------|-----------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--|---|---------------------|
| Nr. 11. Hämatit, umgeschmolzen (Vierkantspindel) | | | | | | | | |
| 1400 | 16,6 | 6,9 | $r_i = 1,41, \quad h = 8,0$ | $2 r_a = 10,8$ | 1,018 | $d = 0,025, \quad l = 10,0$ | | |
| 1380 | 15,6 | 6,1 | 1,41, 8,0 | 10,8 | 0,963 | | | |
| 1360 | 15,2 | 5,9 | 1,41, 8,0 | 10,8 | 0,953 | | | |
| 1360 | 15,8 | 6,2 | 1,41, 8,0 | 10,8 | 0,965 | | | |
| 1360 | 17,2 | 6,9 | 1,29, 8,0 | 10,8 | 1,037 | | | |
| 1360 | 15,8 | 6,2 | 1,21, 8,0 | 10,8 | 1,079 | | | |
| 1360 | 15,2 | 5,6 | 1,21, 8,0 | 10,8 | 1,010 | | | |
| 1360 | 10,2 | 3,9 | 1,29, 8,0 | 10,8 | 0,990 | | | |
| Nr. 12. Holzkohlenroheisen (Rundspindel) | | | | | | | | |
| 1450 | 14,6 | 6,5 | $r_i = 1,45, \quad h = 8,2$ | $2 r_a = 11,2$ | 0,941 | $d = 0,025, \quad l = 10,0$ | | |
| 1430 | 14,6 | 2,8 | 0,98, 8,1 | 11,2 | 1,060 | | | |
| 1420 | 14,6 | 2,8 | 0,98, 8,1 | 11,2 | 1,060 | | | |
| 1405 | 14,6 | 5,0 | 0,98, 8,2 | 11,2 | 0,724 | | | |
| 1405 | 15,4 | 6,5 | 0,98, 8,2 | 11,2 | 0,941 | | | |
| 500 g Ferrosilizium zugesetzt | | | | | | | | |
| 1445 | 10,6 | 5,5 | $r_i = 1,49, \quad h = 7,8$ | $2 r_a = 11,2$ | 1,109 | Chemische Zusammen- setzung: 3,53% C 3,58% Si | | |
| 1445 | 11,6 | 6,1 | 1,49, 7,8 | 11,2 | 1,124 | | | |
| 1435 | 30,0 | 6,4 | 1,0, 7,7 | 11,2 | 1,066 | | | |
| 1405 | 20,0 | 5,2 | 1,0, 7,7 | 11,2 | 1,300 | | | |
| 1360 | 11,2 | 6,2 | 1,49, 7,8 | 11,2 | 1,184 | | | |
| 1330 | 17,0 | 4,0 | 1,0, 7,7 | 11,2 | 1,176 | | | |
| 1325 | 7,6 | 4,5 | 1,49, 7,8 | 11,2 | 1,266 | | | |
| 1265 | 14,6 | 3,8 | 1,0, 7,7 | 11,2 | 1,302 | | | |
| 1175 | | | beginnende Erstarrung | | | | | |
| Nr. 13. Holzkohlenroheisen (Vierkantspindel) | | | | | | | | |
| 1420 | 13,8 | 7,5 | $r_i = 1,414, \quad h = 8,0$ | $2 r_a = 11,0$ | 1,260 | $d = 0,025, \quad l = 10,0$ | | |
| 1365 | 13,6 | 5,6 | 1,414, 8,0 | 11,0 | 0,958 | | | |
| 1365 | 14,6 | 6,2 | 1,414, 8,0 | 11,0 | 0,991 | | | |
| 1340 | 13,8 | 5,8 | 1,414, 8,0 | 11,0 | 0,979 | | | |
| 520 g Ferrosilizium zugesetzt (40%) | | | | | | | | |
| 1440 | 13,8 | 9,0 | $r_i = 1,414, \quad h = 8,0$ | $2 r_a = 11,0$ | 1,464 | Chem. Zusammensetzung: 3,3% C 3,27% Si | | |
| 1420 | 14,2 | 9,5 | 1,414, 8,0 | 11,0 | 1,558 | | | |
| 1415 | 9,2 | 5,5 | 1,414, 8,0 | 11,0 | 1,392 | | | |
| Nr. 14. Holzkohlenroheisen (Vierkantspindel) | | | | | | | | |
| 1460 | 15,6 | 5,7 | $r_i = 1,414, \quad h = 8,0$ | $2 r_a = 10,8$ | 0,935 | $d = 0,025, \quad l = 10,0$ | | |
| 1450 | 16,2 | 6,1 | 1,414, 8,0 | 10,8 | 0,963 | | | |
| 1450 | 15,8 | 6,0 | 1,414, 8,0 | 10,8 | 0,969 | | | |
| 1450 | 14,0 | 5,0 | 1,414, 8,0 | 10,8 | 0,914 | | | |
| 1440 | 16,6 | 6,0 | 1,414, 8,0 | 10,8 | 0,927 | | | |
| 1440 | 9,8 | 4,0 | 1,414, 8,0 | 10,8 | 0,935 | | | |
| 1460 | 20,6 | 4,0 | 1,0, 8,0 | 10,8 | 0,922 | (rund) | | |
| 1460 | 16,6 | 3,2 | 1,0, 8,0 | 10,8 | 0,915 | | | |

Tabelle 7 (Fortsetzung)

| Temperatur ° C | Umdrehung minutlich | Zeiger- ausschlag Winkel | Spindelabmessungen cm | Gefäßweite cm | Reibung Poise $\text{g} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ | Aufhängedraht cm |
|-------------------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------|---|--|
| 500 g Ferrosilizium zugesetzt | | | | | | |
| 1475 | 11,0 | 2,9 | $r_t = 1,0, \quad h = 8,0$ | $2 r_a = 10,8$ | 1,238 | Chemische Zusammen- setzung: 3,52% C 3,62% Si |
| 1420 | 9,8 | 3,0 | 1,0, 8,0 | 10,8 | 1,453 | |
| 1400 | 10,8 | 3,7 | 1,0, 8,0 | 10,8 | 1,624 | |
| 1395 | 9,6 | 7,3 | 1,46, 8,0 | 10,8 | 1,590 | |
| 1355 | 11,8 | 5,2 | 1,46, 8,0 | 10,8 | 2,096 | |

Besprechung der Ergebnisse

Zunächst sei noch darauf hingewiesen, daß nicht etwa dicht nebeneinanderliegende Punkte auf dem Linienzug des Schreibstreifens für die Berechnung herangezogen worden sind, sondern immer nach Änderung der Drehzahl und nach vorhergehendem Zurückgehen auf die Nulllinie durch Stillsetzen des Motors und von hier wieder ausgehend auf eine andere Umdrehungszahl.

Die Messungen ergeben eine vollständige Übereinstimmung mit den Messungen anderer Bearbeiter bei Wasser, Quecksilber und Ölen.

Bei geschmolzenen Metallen: Kupfer, Zinn und Gußeisen haben die eigenen Messungen bedeutend höhere Beträge der inneren Reibung erbracht. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden, weil, da nur mit anderen Methoden ermittelte Werte bisher vorliegen, die Vergleichsmöglichkeit fehlt. Jene Methoden arbeiten mit Berichtigungsbeiwerten, geben also nicht die Möglichkeit absoluter Messungen. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, haben nach den früheren Messungen die geschmolzenen Metalle eine innere Reibung von derselben Größenordnung wie das Wasser. Das erscheint nach allen sonst vorliegenden Erfahrungen unwahrscheinlich. Nach den eigenen Messungen hat das in Tabelle 4 genannte Öl I 2, ein dünnflüssiges Maschinenöl, dieselbe Viskosität wie das in Tabelle 7 genannte Hämatit 6. Dieser Vergleich entspricht eher den tatsächlichen Verhältnissen.

Die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung ist bei Zinn und besonders bei Kupfer deutlich zu erkennen. Bei den Roh- und Gußeisenarten tritt sie jedoch nicht deutlich hervor, bei einigen ist sie zu erkennen, bei den meisten jedoch nicht. Zum Teil liegt das daran, daß das durchmessene Temperaturgebiet nicht genügend groß ist, um diese Erscheinung deutlich hervortreten zu lassen. In der Hauptsache ist das Fehlen der Temperaturabhängigkeit aber mit

dem Zustand der Schmelze in Beziehung zu bringen. Wie die Beobachtungen lehrten, ist das Bad im Tiegel nie ganz ruhig, es treten oft Erscheinungen auf, die im einzelnen nicht gedeutet werden können. Wenn sie die Messungen auch nicht beeinträchtigen, so ist dieser mit „Unruhe“ zu kennzeichnende Zustand von Fall zu Fall verschieden, beispielsweise bei Nr. 6 (Tabelle 7) kaum wahrzunehmen, bei Nr. 5 sehr stark. Gußeisen ist ein Vielstoffsystem, das die Möglichkeit verwickelter innerer Vorgänge bietet.

Eine Beziehung der Viskosität zur chemischen Zusammensetzung der Eisenlegierung festzustellen, sollte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht durchgeführt werden, weil hierfür planmäßig angelegte Reihenversuche erforderlich sind. In einigen Fällen ist dem Holzkohlenroheisen (Tabelle 7) Ferrosilizium zulegiert worden, wodurch eine erhebliche Steigerung der inneren Reibung herbeigeführt wurde. Es sei auch darauf hingewiesen, daß Nr. 6 Hämatit, das vom Hochofen gelieferte Roheisen, niedrigere Werte besitzt als dieselbe mit oder ohne Schrottzusätze im Ölofen umgeschmolzene Legierung.

Zusammenfassung

Nach Prüfung der bisher bekannten Methoden zur Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten auf ihre Anwendbarkeit für geschmolzene Metalle und Legierungen wird ein selbst entwickeltes Viskosimeter beschrieben, das nach der Torsionsmethode arbeitet. Auf Grund von Messungen an bekannten Flüssigkeiten wird seine Geeignetheit und Genauigkeit erkannt; es gestattet, Werte für eine Reihe von Roh- und Gußeisenlegierungen zu ermitteln. Es ist ein hochempfindliches, aber leicht zu handhabendes Meßgerät.

Breslau, Eisenhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1938.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 84.¹⁾**Zirkoniumphosphide**

Von ERICH FERDINAND STROTZER und WILHELM BILTZ
mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL

Mit 4 Abbildungen im Text

J. GEWECKE²⁾ hat ein Zirkoniumdiphosphid dargestellt auf demselben Wege, wie er zum Titanmonophosphid kam, nämlich durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf das Tetrahalogenid. E. WEDEKIND und S. JUDD LEWIS³⁾ beobachteten, daß metallisches Zirkonium mit rotem Phosphor beim Erhitzen im Vakuumrohr zu einem fast schwarzen, luft-, wasser- und säurebeständigen Pulver verglimmt. Zur Aufklärung der Verbindungsfähigkeit des Zirkoniums mit Phosphor stellte uns in dankenswerter Weise Herr DE BOER reinsten, 0,5 mm starken Zirkoniumdraht zur Verfügung, der nach dem Eindhovener Verfahren gewonnen war.

I. Über die phosphorreichen Zirkoniumphosphide

Der Draht wurde zu einem etwa 0,2 mm dicken Band ausgewalzt und dieses mit einer Schere in ganz feine Schnitzel zerschnitten, die mit verdünnter Säure, Wasser, Alkohol und Äther gereinigt wurden. Die Dichtebestimmung des Zirkoniums ergab $d_{25/4} = 6,500$ gegenüber dem bei DE BOER und FAST angegebenen Wert 6,52⁴⁾. Zur Phosphidsynthese dienten die bei uns viel bewährten Verfahren der Behandlung im ungleichmäßig erhitzten Rohre („Versuch nach FARADAY“) und der Phosphorierung im allseitig erhitzten Druckrohre. Das Zirkonium befand sich bei allen Versuchen in einem Röhrentiegel aus Degussa-Tonerde. Tabelle 1 zeigt einige Versuche. Man kam im Faraday-Rohre zu einem Phosphid mit 1,33—1,46 Atomen Phosphor; die Präparate zeigten noch

¹⁾ Beitrag 83: W. BILTZ, A. RINK u. FR. WIECHMANN, Über die Verbindungsfähigkeit von Titan mit Phosphor, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938), 395.

²⁾ J. GEWECKE, Liebigs Ann. Chem. **361** (1908), 79.

³⁾ E. WEDEKIND u. S. JUDD LEWIS, Liebigs Ann. Chem. **371** (1909), 379.

⁴⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Z. anorg. allg. Chem. **187** (1930), 208.

Tabelle 1
Darstellung phosphorreicher Zirkoniumphosphid-Präparate

| Nr. | Atom- verhältnis Zr : P | Vorbehandlung im Faraday-Rohr | | | ZrP _n <i>n</i> | Atom- verhältnis Zr : P | Nachbehandlg. i. Druckrohr | | ZrP _n <i>n</i> |
|-----|-------------------------------|----------------------------------|----------|---------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------------------|
| | | Std. | Zr-Seite | P-Seite | | | Std. | Temp. | |
| 1 | 1 : 3 | 120 | 1000° | 450° | 1,33 | 1 : 4 | 48 | 820° | 1,98 |
| 2 | 1 : 4 | 72 | 1050 | 480 | 1,46 | 1 : 2,3 | 50 | 830 | 1,961 |
| 3 | 1 : 4 | 50 | 1050 | 675 | 1,35 | 1 : 3 | 48 | 800 | 1,99 |
| | | | | | | 1 : 3,4 | 50 | 685 ¹⁾ | 2,452 |

die Formen der Metallschnitzel, waren also quasi Pseudomorphosen. Für die Druckversuche mit diesen gepulverten Vorpräparaten wurden sehr widerstandsfähige Quarzrohre zum Teil mit 4 mm Wandstärke und 12 mm innerem Durchmesser verwendet, so daß die Temperatur der einen Phosphorüberschuß enthaltenden Mischungen bis zu 830° gesteigert werden konnte. Die Grenzverbindung, die so erhalten wurde, liegt bei ZrP₂, entspricht also dem von GEWECKE erhaltenen Zirkonumdiphosphid.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung unserer Präparate beschränkten wir uns im präparativen Betriebe auf den Vergleich der Einwaagen und Auswaagen; die Endpräparate wurden aber fast sämtlich analysiert. Bei den Analysen folgten wir mit besten Ergebnissen (vgl. Tabelle 4, S. 221) dem von GEWECKE ausgearbeiteten Verfahren, das sich mit dem von uns für Thoriumphosphid vor kurzem geschilderten Verfahren²⁾ weitgehend deckt; zur Endfällung des Metallgehaltes ist hier selbstverständlich Ammoniak und nicht Oxalsäure zuständig. Wir fanden es nützlich, beim Abrauchen der Kaliumbifluoridschmelze bis zu 6 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zu verwenden, um einen etwaigen Verlust an Zirkonium als Zirkoniumfluorid zu vermeiden³⁾.

Unser Zirkonumdiphosphid war schwarzgrau, schwer zerreibbar und luftbeständig; von Säure oder Mischungen von Brom mit Salpetersäure wurde es nicht nennenswert angegriffen; nur bei Einwirkung von verdünnter Schwefeläure zeigte sich eine gewisse Reaktion und ein Geruch nach Phosphorwasserstoff wurde merklich. Konzentrierte Schwefelsäure löste in der Wärme das Präparat völlig.

Präparat Nr. 1 (Tabelle 1) wurde an der Hochvakuumleitung einem präparativen Abbau unterworfen (1a). Bei 750° begann eine starke Phosphorabgabe; in 5 Stunden ging die Zusammensetzung auf ZrP_{1,02} herab, die sich in 3 Stunden bei 1000° nicht mehr

¹⁾ In 48 Stunden auf 450° abgekühlt; 15 Stunden bei 450° belassen.

²⁾ E. F. STROTZER, W. BILTZ u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. 238 (1938), 74.

³⁾ Vgl. bei E. WEDEKIND, Ber. dtsch. chem. Ges. 44 (1911), 1753.

änderte. Hierdurch war der erste Hinweis auf das Bestehen des bisher noch unbekannten Zirkoniummonophosphids gegeben und zugleich gezeigt, daß sich der Abbau des Diphosphids zu einem quantitativen Versuch im Tensieudiometer eignet. Ein zweiter präparativer Abbauversuch führte bei 1100° in 8 Stunden zu einem

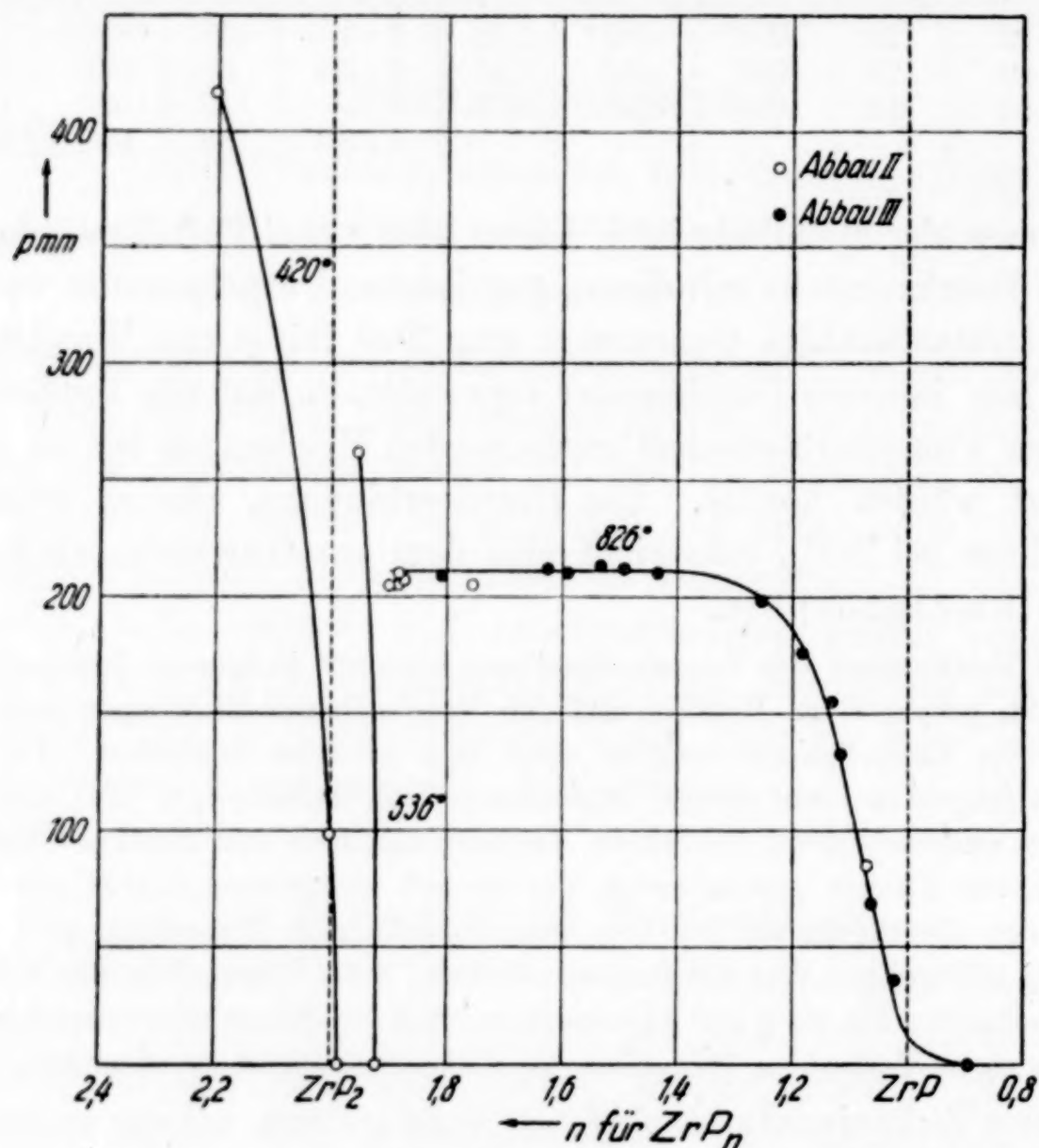


Abb. 1. Tensionsanalyse des Systems ZrP_2/ZrP

Präparat $ZrP_{0.89}$ (Nr. 2a). Das Präparat 1a war schwarz; das Präparat 2a braunschwarz; einen Stich ins Bräunliche zeigte auch ein beim tensimetrischen Abbau erhaltenes Präparat der Zusammensetzung $ZrP_{0.982}$ (Tabelle 4, Nr. 5).

Tensionsanalyse. Tabelle 2 und Abb. 1 zeigen die Ergebnisse, die wir als endgültige betrachteten, nachdem wir uns durch eine „Suchkurve“ (Abbau I) über die Sachlage unterrichtet hatten. Die Phosphorgehalte der Bodenkörper ergaben sich übereinstimmend aus den Analysen der Einwaagen und der Auswaagen. Die Dauer der Einstellung, d. h. die Zeit, die verfloß, bis man einen gleichbleibenden Enddruck erreichte, betrug im Zweiphasen-Gebiete 12 bis

Tabelle 2

Tensionsanalyse des Systems ZrP_2/ZrP

Einwaage je etwa 2 g $\text{ZrP}_{2,452}$ (vgl. Tabelle 1 Nr. 3);

p mm Hg; n Atomzahl in ZrP_n

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|-------------------|------|------|------|------|------|-------------------|--|--|
| Abbau II | | | | | | | | | | | | | | | |
| $t = 420^{\circ}$ | | | | $t = 536^{\circ}$ | | | | | | | | | | | |
| p_u | 417 | 98 | 0 | 262 | 0 | | | | | | | | | | |
| n | 2,21 | 2,00 | 1,99 | 1,96 | 1,92 | | | | | | | | | | |
| $t = 826^{\circ}$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| p | 205 u | 205 u ; 210 o | | 207 | 205 | 85 | | | | | | | | | |
| n | 1,90 | 1,88 ₅ | | 1,87 | 1,76 | 1,07 | | | | | | | | | |
| Abbau III; $t = 826^{\circ}$ | | | | | | | | | | | | | | | |
| p_u | 208 | 212 | 210 | 213 | 212 | 210 | 198 | 176 | 155 | 132 | 68 | 36 | 0 | | |
| n | 1,81 | 1,63 | 1,59 | 1,53 | 1,49 | 1,43 ₅ | 1,24 ₅ | 1,18 | 1,13 | 1,12 | 1,06 | 1,02 | 0,89 ₅ | | |

24 Stunden. Sehr viel länger bis zu 4 Tagen dauerte es, bis im Lösungsgebiete ($n > 1,9$) Druckkonstanz eintrat, und eine ebensolange Zeit beanspruchten im allgemeinen die Einstellungen von oben. Dies steht mit früheren Erfahrungen völlig im Einklange. Die Umkehrbarkeit der Zersetzungsreaktion ist erstens durch die präparative Synthese, zweitens durch den Versuch Abbau II, $n = 1,88_5$ (Tabelle 2) und drittens durch die Angaben der Tabelle 3 bewiesen.

Tabelle 3

Temperaturabhängigkeit des ZrP_2 -Zersetzungsdruckes

n im Mittel 1,57

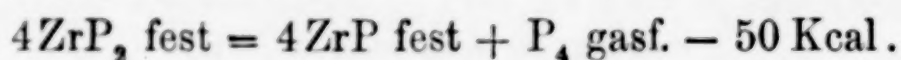
| t° | 729 | 774 | 814 | 825 | 848 |
|----------------|-----|------|-------------------|-------------------|-----|
| $\sum p_u$ | 28 | 78,5 | 177 ¹⁾ | 211 ²⁾ | 381 |
| $\sum p_o$ | 28 | 78,5 | — | — | 383 |
| $\sum \bar{p}$ | 28 | 78,5 | 177 | 211 | 382 |
| p_4 | 26 | 73,5 | 165 | 197 | 357 |
| p_2 | 2 | 5 | 12 | 14 | 25 |

In Tabelle 3 finden sich die Messungen der Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes eines Präparates von der mittleren Zusammensetzung $n = 1,57$. Es sind zunächst die bei Einstellung von unten und von oben erhaltenen Gesamtdrucke und deren Mittelwerte angegeben. Darunter finden sich die Teildrucke der Molekülarten P_4 und P_2 . Die ersteren sind in unserem Temperatur-/Druck-

¹⁾ Aus der „Suchkurve“.

²⁾ Aus der Isothermen.

gebiete wesentlich größer und wurden zur Berechnung der Bildungswärme nach VAN'T HOFF benutzt:



Nach der NERNST'schen Näherungsformel ergibt sich hier eine praktisch vollständige Übereinstimmung mit diesem Wärmewert;

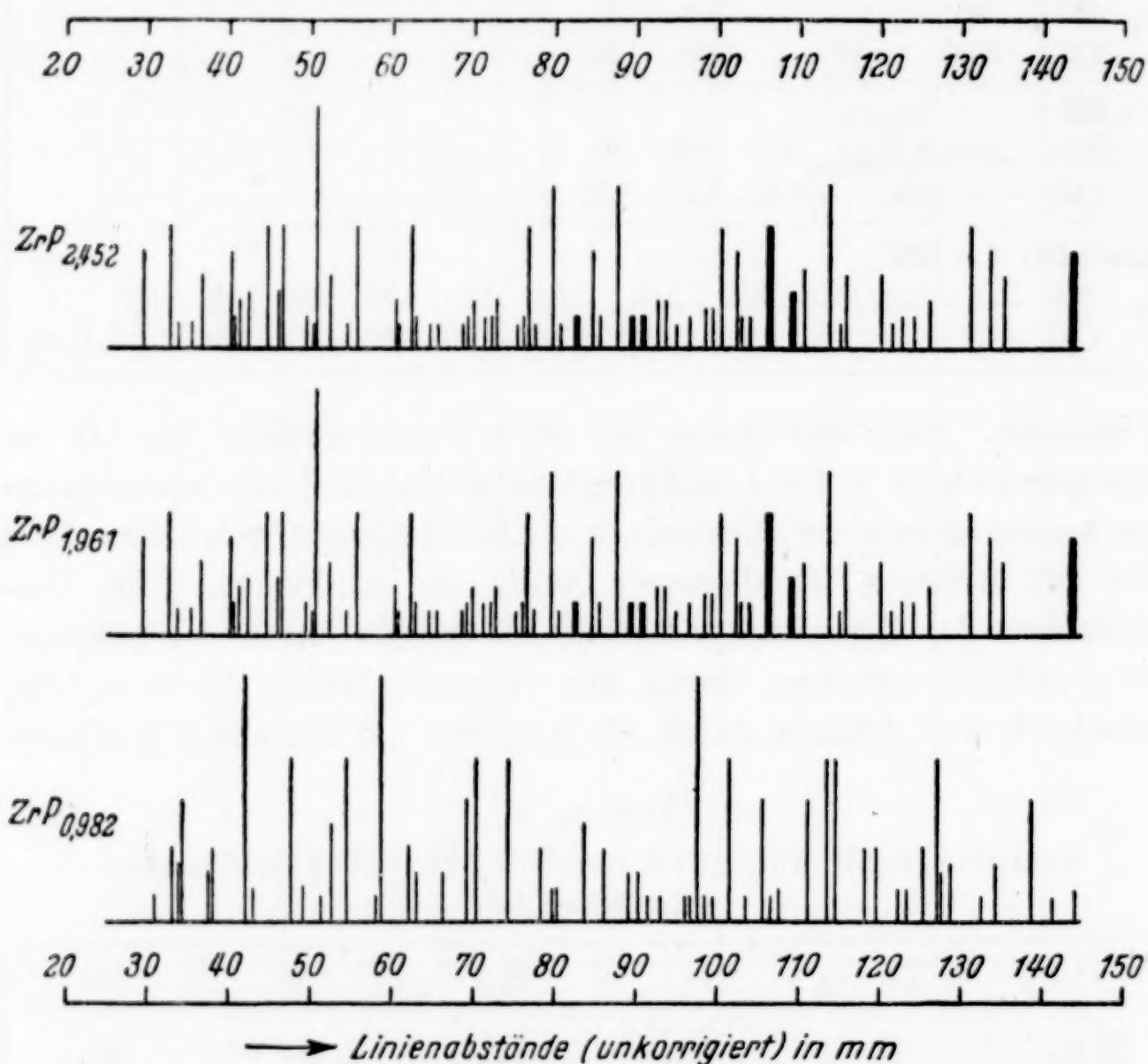
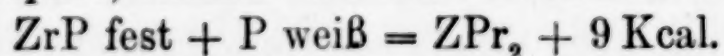


Abb. 2. Röntgenbilder (Kobalt_K-Strahlung)
phosphorreicher Zirkoniumphosphid-Präparate

das ist ungewöhnlich; denn sonst liegen bei unseren Stoffen die NERNST'schen Q_0 -Werte im allgemeinen wesentlich tiefer als die Q -Werte nach VAN'T HOFF.

Für die kondensierte Reaktion, Bildung von ZrP_2 aus ZrP und festem Phosphor, können wir hieraus ableiten:



Eine Übersicht über unsere sämtlichen Zirkonphosphid-Präparate gibt Tabelle 4. Die höchste von uns erhaltene Grenzverbindung ist das Zirkondiphosphid. Bewiesen wird dies durch die präparativen Versuche der Tabelle 1,

durch die Isothermentafel Bild 1 und durch die Übereinstimmung der Röntgenbilder von $\text{ZrP}_{2,452}$ und $\text{ZrP}_{1,961}$ (Bild 2). Der über ZrP_2 vorhandene Phosphor befindet sich zu einem geringen Teil in gelöster Form (vgl. Abb. 1), zu einem größeren frei in diesem Präparate (vgl. das rote Aussehen des Präparates $\text{ZrP}_{2,452}$, Tabelle 4).

Die nächste niedrigere Verbindung ist das Zirkoniummonophosphid, wie durch die Abb. 1 im Einklang mit den präparativen Versuchen gezeigt wird. Zwischen ZrP_2 und ZrP besteht keine Verbindung; denn das Röntgenbild eines Präparates $\text{ZrP}_{1,46}$ erwies sich als Mischbild des Bildes von ZrP_2 und des davon völlig verschiedenen Bildes des ZrP (vgl. Abb. 2). Dieser Röntgenbefund deckt sich völlig mit dem Ergebnis der Tensionsanalyse, wonach

Tabelle 4

Übersicht über die Zirkoniumphosphid-Präparate

| Nr. | ZrP_n | Σ Analysen-% | $d_{25/4}$ | Mol.-Vol. | P-Inkrement $\text{Zr} = 14,0$ | Aussehen | Röntgenbilder (R) |
|------------------|----------------|---------------------|------------|-----------|-----------------------------------|----------------------------|---|
| 3 | 2,452 | 100,10 | — | — | — | roter P sichtbar | R identisch mit R von Nr. 2 |
| 1 | 1,98 | nach Wägung | — | — | — | schwarzgrau | — |
| 2 | 1,961 | 100,33 | 5,067 | 30,02 | 8,16 | schwarzgrau | R identisch mit R von Nr. 3 |
| Etappe bei Nr. 2 | 1,46 | nach Wägung | — | — | — | schwarzgrau | Mischbild aus ZrP_2 und ZrP |
| Etappe bei Nr. 1 | 1,33 | nach Wägung | — | — | — | schwarzgrau | fast nur ZrP |
| 4 | 0,986 | 100,01 | 5,528 | 22,03 | 8,11 | hellschwarzgrau | — |
| 5 | 0,982 | 100,21 | 5,468 | 22,25 | 8,5 | wie 4, aber braunstichig | eigenes Röntgenbild |
| 2a | 0,89 | nach Wägung | — | — | — | braunschwarz ¹⁾ | im wesentlichen ZrP -Bild |
| 6 | 0,6402 | 99,69 | 6,094 | 18,2 | 6,6 | dunkelgrau | ZrP -Bild |
| 7 | 0,5101 | 100,09 | 6,06 | 17,7 | 7,3 | grau | ZrP + wenig Subphosphid |
| 8 | 0,3195 | 100,07 | 6,29 | 16,1 | 6,6 | grau | hauptsächlich Subphosphid.-Bild |
| 9 | ~0,25 | nach Wägung | — | — | — | hellgrau | etwa wie Nr. 8 |
| 10 | 0,1985 | 100,18 | 6,35 | 15,3 | 6,6 | hellgrau | Subphosphid + wenig Zr |
| 11 | 0,104 | 99,88 | 6,38 | 14,8 | (etwa 7) ²⁾ | hellgrau | Subphosphid + viel Zr |

¹⁾ Unter dem Mikroskop dunkelgoldbraun

²⁾ Wegen des kleinen Phosphorgehaltes unsicher!

zwischen ZrP_2 und ZrP ein Zweiphasen-Gebiet vorliegt. Ein Präparat $\text{ZrP}_{1,33}$ zeigte schon fast ausschließlich ZrP -Linien.

II. Zirkoniumsubphosphid

Dem Zirkoniummonophosphid konnte man in freilich sehr bescheidenem Betrage durch forcierten thermischen Abbau Phosphor entziehen. So ist das Präparat 2a entstanden und das Präparat 5. Alle übrigen Phosphide mit $n < 1$ (Tabelle 4 Nr. 4 und Nr. 6 bis 11) erhielten wir durch unmittelbare Drucksynthese aus den im gewünschten Verhältnisse gemischten Elementen. Das Metall, das hierfür diente, war durch Feilen staubförmig gewonnen und hinterher magnetisch gereinigt worden. Das Verfahren, das bei der Beschickung der Quarzrohre den Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gewährleistete, ist in unserer Abhandlung über Thoriumphosphide¹⁾ ausführlich beschrieben. Zur Aufnahme der Beschickung dienten Röhrentiegel aus K-Masse. Die Erhitzung erfolgte in Etappen; zwischen den Etappen blieben die Druckrohre aber verschlossen und eine besondere nachträgliche Zerkleinerung erfolgte nicht. Im allgemeinen erhitze man zuerst etwa 7 Stunden auf $500\text{--}600^\circ$, dann einen Tag lang auf 800° und schließlich bis zu 8 Tagen auf $900\text{--}1000^\circ$. Man kühlte langsam ab, etwa so, daß die Temperatur pro Stunde um 100° sank. Die langsame Einleitung der Reaktion ist nötig, weil sonst noch unverbundener Phosphordampf das Druckrohr sprengt; hinterher kann sehr hoch erhitzt werden, weil die Subphosphid-Präparate einen überaus geringen Phosphordruck besitzen; eine lange Behandlung bei hoher Temperatur war wünschenswert, um die Präparate bei diesem Tempern möglichst gleichteilig zu machen.

Das Aussehen der Subphosphid-Präparate ist in Tabelle 4 beschrieben; alle Präparate der Art sind luftbeständig und blieben offen auf der Waage 1 Stunde lang gewichtskonstant.

Die Röntgenbilder sind in Tabelle 4 mit Stichworten gekennzeichnet. In Abb. 3 sind ausgesuchte Röntgenbilder nach einem substraktiven Verfahren ausgewertet. Man ließ hierzu auf den Originalbildern sämtliche Linien fort, die dem Zirkonmonophosphid und dem metallischen Zirkonium zu eigen sind. Am einfachsten verfährt man dazu bei sehr linienreichen Bildern nach einem Vorschlage E. F. STROTZER's so, daß man die zu subtrahierenden Bilder

¹⁾ E. F. STROTZER, W. BILTZ u. K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. 238 76 (1938).

farbig auf ein sehr durchsichtiges Pauspapier zeichnet und diese Schablone auf das zu reduzierende Linienmuster legt; die nicht koinzidierenden Linien werden auf ein besonderes Bild gezeichnet¹⁾. Wenn in dem vorliegenden Beispiel alle Präparate zwischen ZrP

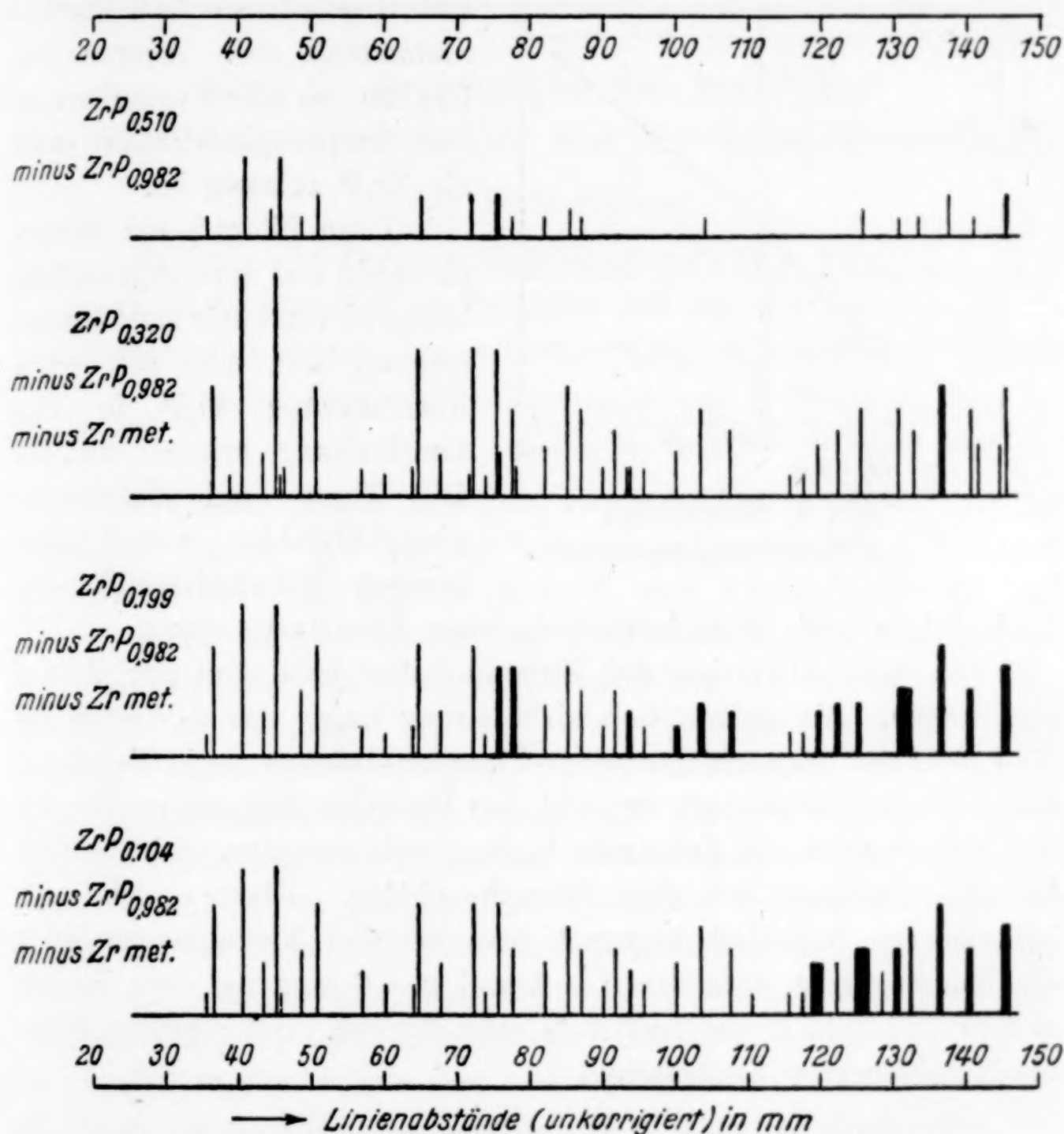


Abb. 3. Röntgenbilder (Kobalt_K-Strahlung) von niederen Phosphiden, „subtraktiv“ ausgewertet

und Zr Mischungen wären, so würde auf den Röntgenbildern nach dem Subtraktionsverfahren nichts mehr übrig bleiben. Das ist nur der Fall bei $n = 0,64$; bei $n = 0,51$ blieben einige Linien übrig und sehr zahlreiche bei 0,320, 0,199 und 0,104. Alle diese übrig gebliebenen Linien gehören dem gleichen Muster zu. Hiernach ist

¹⁾ Das Verfahren ist nicht geeignet zur Herstellung von Bildern, die zu einer Strukturaufklärung bestimmt sind; denn die Subtraktion löscht auch diejenigen Linien, die beiden Mustern von Natur aus gemeinsam sind.

das Bestehen einer Subphosphid-Phase objektiv erwiesen. Über die Phasengrenzen vermögen wir aber noch nichts Endgültiges auszusagen. Am reinsten erscheint das Subphosphid-Bild bei Nr. 8 ($n = 0,320$). Bei $n = 0,51$ herrscht das Monophosphid-Bild vor;

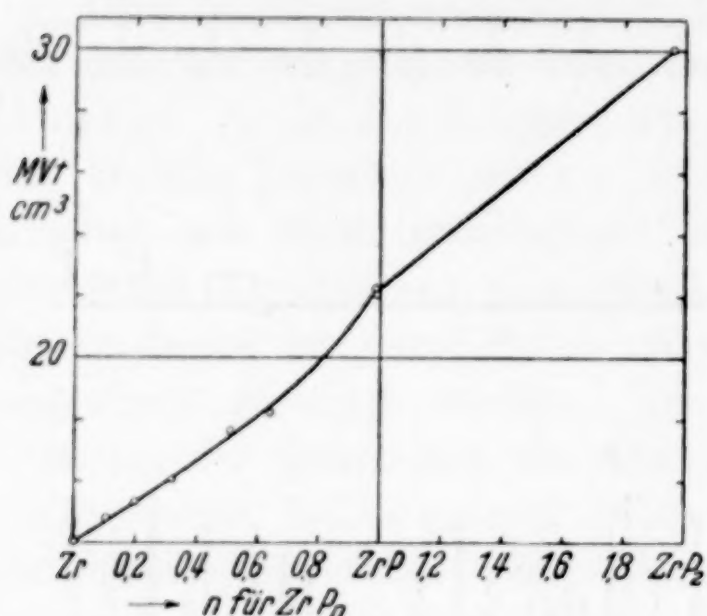


Abb. 4. Molvolumina von Zirkoniumphosphiden

von $n = 0,2$ an tritt Zirkoniummetall auf. Aber es ist fraglich, ob eine Formulierung der Subphosphid-Phase etwa als Zr_3P zulässig ist.

Titan bildet¹⁾ ein Monophosphid und ein Subphosphid, letzteres von einer Zusammensetzung, die man mit einer Formulierung Ti_2P in Zusammenhang bringen könnte. Die Titan- und Zirkoniumphosphid-Bilder weisen eine gewisse Verwandtschaft der

Linienfolgen auf, aber keineswegs eine Übereinstimmung.

Die Molvolumina der Zirkoniumphosphide sind auf Abb. 4 eingetragen. Sie ordnen sich nicht streng linear den n -Werten zu. Man sieht das auch am Gange der Phosphor-Inkrementen in Tabelle 4; keines dieser Inkremente erreicht den Phosphor-Normalwert 10; die der phosphorärmeren Präparate bleiben weit darunter. Sehr ähnlich ist die Sachlage bei den Titanphosphiden. Einem noch vollkommeneren Anschluß begegnet man bei den Nickelphosphiden²⁾; die Kurvenstücke zwischen $n = 2$ und $n = 0$ sind bei dem Nickelsystem und dem Zirkoniumsystem sehr ähnlich. Die niederen Phosphide zeigen eine Kontraktion.

¹⁾ W. BILTZ, A. RINK u. FR. WIECHMANN, Z. anorg. allg. Chem. 238 (1938), 395.

²⁾ W. BILTZ u. M. HEIMBRECHT, Z. anorg. allg. Chem. 237 (1938), 143.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1938.